

JAILSON RODRIGO PACHECO

**ESTUDO DE CERTAS POTENCIALIDADES DE PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADO PARA O TRATAMENTO DE PERCOLADO DE ATERRO
SANITÁRIO**

**Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial à obtenção do grau de mestre
em Química Analítica. Curso de Pós-
Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.**

Orientador: Dr. Patricio G. Peralta Zamora

Curitiba

2004

À minha mãe,
Tereza.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, participaram da elaboração deste trabalho, seja dividindo conhecimento, seja me apoiando nos momentos difíceis.

Agradeço a minha mãe, Tereza, por ter me dado a vida e me ensinado a ser o homem que sou, e a minha avó Ida.

À CAPES pelo financiamento concedido.

Agradeço ao meu orientador por aceitar me orientar e por ter acompanhado toda a execução do trabalho, pela amizade e paciência e principalmente pela confiança depositadas em mim.

Aos professores Dr. Ronaldo Teixeira Pelegrini e Dr^a Iara Messerschmidt por aceitarem o convite para participarem da banca do mestrado e à Prof^a Dr^a Nadia Krieger pela participação no exame de qualificação.

Ao Diego por ter me apoiado nas horas finais e mais difíceis do meu trabalho. Suas palavras foram confortantes e a companhia fundamental nestes derradeiros momentos.

Ao pessoal do grupo Tecnotrater – Sérgio, Toshio, Kely, Alessandro, Elias, Carla, Livia, Cláudio, Daniela, Fábio Beleze –, em especial à minha colega e amiga Elaine, pela presença e disponibilidade de trocar idéias sobre os nossos trabalhos.

Aos colegas do LabQAM, Fernando, Elisabete, Daniele S., Fábio Bento, Ellen, Vanessa, Alessandra, Marcela, Mariane, Giselle, Aline e Willian pelo companheirismo durante os dois anos de realização do trabalho.

À Lídia Lima, pela amizade. Apesar de pouco, o tempo que trabalhamos juntos foi de grande contribuição para a escrita desta dissertação.

Aos meus amigos André, David, Cássia, Rodrigo pelo tempo em que dividimos o apartamento e onde muitas vezes me agüentaram ouvir falar de Fenton e chorume, e pacientemente agüentavam as minhas discussões sobre fotoquímica.

Aos grandes amigos Paulo, Fábio, Fred, Marco, Fabiano e Ilton pelos momentos de lazer que tão importantes foram para a conclusão do mestrado.

Aos alunos e orientadores do grupo PET–Química, em especial à professora Izaura e aos professores Cláudio Tonegutti e Flavio M. Matsumoto, e aos alunos Maisa, Ademar, Fábio, Jeziel, Suzzane, Gilcélia, Luciane, cuja convivência só teve a acrescentar em minha formação humana.

Aos meus amigos da graduação Denis, Antonio e Rodrigo, que tornaram mais ameno o caminho entre o Ensino Médio e o Mestrado.

Aos meus colegas do Centro de Pesquisas Positivo Alvaro, Carol, Jefferson, Jerusa, Lucio, Marcio, Rodrigo, Karla, Flavio, Eliane, Angela, Elenice, professor Sensi, Giba, Tabata, Joseph e professor Durval pela excelente acolhida, e por tornar o ambiente de trabalho extremamente agradável.

Aos colegas, professores e alunos do Instituto de Educação Prof. Erasmo Piloto pela acolhida nesta etapa que inicia-se.

Ao casal Jefferson José Freitas e Jurema Ortiz pela excelente revisão de grafia e análise do texto final desta dissertação.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE SIGLAS E SÍMBOLOS	xi
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Chorume	4
1.2. Tratamento do chorume	8
1.2.1. Processos físicos de tratamento	8
1.2.2. Tratamento Biológico	9
1.2.2.1. Processos aeróbios.....	10
1.2.2.2. Processos anaeróbios	10
1.2.2.3. Processos facultativos.....	11
1.2.3. Processos Alternativos.....	11
1.2.3.1. <i>Wetlands</i>	12
1.2.3.2. Sistemas de recirculação de chorume.....	14
1.2.4. Tratamento químico.....	15
1.2.4.1. Processos Oxidativos Avançados – POAs	16
1.2.4.1.1. UV/H ₂ O ₂	17
1.2.4.1.2. Fenton, foto-Fenton, Fenton Modificado e Eletro-Fenton	17
1.2.4.1.3. Processos fundamentados em ozônio	21
1.2.4.1.3. Processos fotoeletroquímicos	22
1.2.4.1.4. Fotocatálise heterogênea	23
2. OBJETIVOS	26
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Amostras de chorume.....	27

3.2. Reagentes.....	27
3.3. Tratamento fotoquímico	27
3.4. Precipitação em meio ácido	28
3.5. Precipitação de óxidos férricos.....	29
3.6. Controle analítico	29
3.6.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	29
3.6.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	29
3.6.4. Cloretos.....	30
3.6.5. Fluorescência.....	30
3.6.6. Determinação de ferro	31
3.6.7. Fenóis totais.....	31
3.6.8. Análise térmica.....	31
3.6.9. Toxicidade	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Caracterização das amostras de chorume.....	33
4.2. Tratamento fotoquímico por processos isolados	34
4.2.1. Sistema UV/H ₂ O ₂	34
4.2.1.2. Sistemas Fenton.....	39
4.2.2. Processos combinados	48
4.2.2.1. Precipitação em meio ácido seguida de tratamento fotoquímico	48
4.2.2.1.1. Precipitação em meio ácido/UV/H ₂ O ₂	50
4.2.2.1.2. Precipitação em meio ácido/Fenton e foto-Fenton.....	54
4.2.2.2. Processo de precipitação de óxidos férricos seguido de tratamento fotoquímico.....	57
4.2.2.2.1. Efeito do pH sobre o sistema floculação/precipitação	58
4.2.2.2.3. Processo de floculação/precipitação seguido de tratamento pelos sistemas fenton.	59

5. CONCLUSÕES.....	68
6. REFERÊNCIAS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de um aterro sanitário	3
Figura 2. Vista aérea do aterro da Cachimba, Curitiba – PR	3
Figura 3. Esquema de um <i>wetland</i> de plantas emergentes	13
Figura 4. Esquema de fotoexcitação de um semicondutor	24
Figura 5. Reator fotoquímico clássico (a) e Reator Umex® (b)	28
Figura 6. Interpretação geométrica dos planejamentos fatoriais realizados	36
Figura 7. (a) Sequência de espectros de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para o chorume tratado pelo sistema UV/H ₂ O ₂ . Chorume: 100 mL, H ₂ O ₂ : 600 mg L ⁻¹ , pH: 8,0, O ₂ : 30 mL min ⁻¹	38
Figura 8. Representação geométrica do planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para otimização do sistema Fenton	41
Figura 9. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para processo Fenton não-irradiado. Chorume: 100 mL, H ₂ O ₂ : 600 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 5,0 mg L ⁻¹ ; pH: 4,0, O ₂ : 30 mL min ⁻¹	42
Figura 10. (a) Espectro de absorção na região ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para sistema Fenton irradiado com luz ambiente difusa. Chorume: 100 mL, H ₂ O ₂ : 600 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 5,0.mg.L ⁻¹ ; pH: 4,0, O ₂ : 30 mL min ⁻¹	43
Figura 11. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) e redução da DQO, área espectral e peróxido de hidrogênio residual para sistema foto-Fenton irradiado com luz UV-visível. Chorume: 100 mL, H ₂ O ₂ : 600.mg.L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 5,0 mg L ⁻¹ ; pH: 4,0, O ₂ : 30 mL min ⁻¹	45
Figura 12. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido de hidrogênio residual para sistema foto-Fenton irradiado com luz visível ($\lambda > 300$ nm). Chorume: 100 mL, H ₂ O ₂ : 600 mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 5,0 mg L ⁻¹ ; pH: 4,0, O ₂ : 30 mL min ⁻¹	46
Figura 13. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para sistema foto-Fenton, com duas adições de peróxido de hidrogênio. Chorume: 100 mL, H ₂ O ₂ : 600.mg L ⁻¹ , Fe ²⁺ : 5,0 mg L ⁻¹ ; pH: 4,0, O ₂ : 30 mL min ⁻¹	47

- Figura 14.** (a) Espectro de fluorescência para o chorume flocculado com óxido férrico e precipitado em meio ácido, comparado à substância húmica padrão; (b) fluorescência para a fração redissolvida em meio alcalino.49
- Figura 15.** (a) Absorbâncias na região ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para o chorume tratado pelo sistema combinado físico-químico/UV/H₂O₂. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 1000.mg.L⁻¹, pH: 1,0, O₂: 30 mL min⁻¹51
- Figura 16.** (a) Espectro de absorção; (b) redução da DQO, área espectral, fenóis totais e peróxido de hidrogênio residual (b) para o chorume tratado pelo processo combinado físico-químico/UV/H₂O₂, com adição contínua de peróxido. Chorume: 100 mL, pH: 1,0, O₂: 30 mL min⁻¹53
- Figura 17.** (a) Espectro de absorção; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para o sistema físico-químico/Fenton. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 600 mg L⁻¹, Fe²⁺: 5,0 mg L⁻¹; pH: 1,0, O₂: 30 mL min⁻¹55
- Figura 18.** Espectro de absorção (a) e redução da DQO, área espectral e peróxido de hidrogênio residual (b) para o sistema físico-químico/foto-Fenton. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 600 mg L⁻¹, Fe²⁺: 5,0 mg L⁻¹; pH: 1,0, O₂: 30.mL.min⁻¹56
- Figura 19.** Redução da área espectral e da DQO em função da quantidade de flocculante adicionado ao meio.....58
- Figura 20.** Redução da área espectral e do peróxido de hidrogênio residual para sistemas oxigenados e não oxigenados60
- Figura 21.** Representação geométrica do planejamento fatorial sem irradiação para o sistema de floculação seguido de tratamento fotoquímico.....62
- Figura 22.** Representação geométrica do planejamento fatorial irradiado com luz ultravioleta, para o sistema de floculação seguido de tratamento fotoquímico.....62
- Figura 23.** Espectro de absorção (a) e redução da área espectral para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo Fenton64
- Figura 24.** Espectro de absorção (a) e redução da área espectral (b) para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo foto-Fenton irradiado com luz visível ($\lambda > 300$ nm).....65
- Figura 25.** Espectro de absorção (a) e redução da área espectral (b) para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo foto-Fenton irradiado com luz ultravioleta66

Figura 26. Espectro de absorção (a) e redução da DQO e da área espectral (b) para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo de fotocatalise heterogênea67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais processos oxidativos avançados	16
Tabela 2. Dependência entre o pH do meio, e as diversas formas de ferro em solução	20
Tabela 3. Caracterização físico-química das amostras de chorume em diferentes coletas	33
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos e toxicológicos para amostras de trabalho de chorume.	34
Tabela 5. Planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para otimização do sistema fotoquímico UV/H ₂ O ₂ (Chorume: 7,0 mL; tempo de reação: 60 s; monitoramento: redução da área espectral).....	35
Tabela 6. Segundo planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para otimização do sistema fotoquímico UV/H ₂ O ₂ (Chorume: 7,0 mL; tempo de reação: 60 s; monitoramento: redução da área espectral).....	36
Tabela 7. Planejamento fatorial 2 ² , com ponto central, para otimização do sistema Fenton (Chorume: 100 mL; tempo de reação: 30 min; monitoramento: redução da área espectral)	40
Tabela 8. Emissões máximas para a fração precipitada em meio ácido recuperada	50
Tabela 9. Estudo preliminar do aumento da quantidade de H ₂ O ₂ no meio	52
Tabela 10. Resultados do estudo preliminar do sistema de adição contínua para o processo UV/H ₂ O ₂ , em tempos de 120 min.	52
Tabela 11. Efeito do pH sobre o sistema de floculação	59
Tabela 12. Planejamento fatorial 2 ³ , com ponto central, para otimização do sistema Fenton (Chorume: 100 mL; tempo de reação: 30 min; monitoramento: redução da DQO).....	61
Tabela 13. Comparação entre os processos utilizados para o tratamento do chorume	69

ÍNDICE DE SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem

·OH - Radical hidroxila

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - Complexo hexaaquoferro II

$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ - Complexo tetraaquodihidróxi ferro II

$[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ - Complexo triaquotrihidróxi ferro II

<matriz>-- Fe^{2+} - Cátion ferroso imobilizado em uma matriz

<matriz>--FeOOH - Óxi-hidróxido férrico imobilizado em uma matriz

°C - Grau Celsius

APHA - American Public Health Association

atm - Atmosfera

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

CFU - Unidades formadoras de colônias

CH₄ - Metano

Cl – RH - Compostos organoclorados

cm - Centímetro

CO₂ - Dióxido de carbono

CO₃²⁻ - Ânion carbonato

CO₃^{·-} - Ânion radical carbonato

COT - Carbono orgânico total

COX - Compostos Orgânicos Xenobióticos

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

DBO₅ - Demanda Bioquímica de Oxigênio medida após 5 dias de incubação

DQO - Demanda Química de Oxigênio

e⁻ - Elétron

E° - Potencial de redução

ETE - Estação de Tratamento de Esgotos

g - Grama

h - Hora

h^+ - Buraco (ou lacuna)

H_2O - Água

H_2S - Sulfeto de hidrogênio.

hab - Habitante

$h\nu$ - Radiação eletromagnética

kg - Quilograma

L - Litro

m - Metro

m^3 - Metros cúbicos

mg - Miligrama

min - Minuto

mL - Mililitro

MOD - Matéria Orgânica Dissolvida

MO_x - Óxido metálico

MO_{x+1} - Óxido superior

N - NH_3 - Nitrogênio amoniacal

NH_3 - Amônia

N - total - Nitrogênio total

nm - Nanômetro

O_2^- - Ânion superóxido

OER - Reação de Evolução do Oxigênio

R - Composto orgânico

R^+ - Composto orgânico oxidado

RH - Composto orgânico reduzido

RO - Composto orgânico oxidado

S^{2-} - Ânion sulfeto

SO_4^{2-} - Ânion sulfato

UV - Radiação ultravioleta

UV-Vis - Radiação ultravioleta-visível

W - Watts

α - FeOOH - Alfa - óxi-hidróxi férrico (goetita)

λ - Comprimento de onda

μg - Micrograma

RESUMO

O crescimento populacional exagerado das últimas décadas tem sido um dos grandes responsáveis pelos problemas ambientais do nosso século. Uma parte significativa desse problema está associada aos resíduos sólidos, produzidos diariamente nos grandes centros urbanos. Nos aterros sanitários, esses resíduos passam por processos físicos, químicos e biológicos de decomposição, gerando uma fração gasosa (composta principalmente por CO_2 e CH_4) e uma fase líquida, conhecida como chorume (ou percolato de aterro sanitário). Esse resíduo é um líquido viscoso, de cor escura e odor nauseante, que percola pelo interior do aterro sanitário carregado pelo excesso de água da chuva. Normalmente, apresenta elevada carga orgânica e variabilidade composicional, assim como elevado potencial poluente. O presente trabalho objetivou estudar a potencialidade de processos oxidativos avançados, em relação à remediação de amostras de chorume provenientes do aterro sanitário da Cachimba, localizado na cidade de Curitiba – PR. Os processos avançados (sistema UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton) foram aplicados de maneira isolada e fazendo parte de um sistema integrado, envolvendo etapas preliminares de precipitação de ácidos húmicos ou precipitação/floculação com óxido férrico. Preliminarmente, observou-se que as características físico-químicas da matriz – forte coloração, elevada carga orgânica e presença de espécies seqüestrantes de radical hidroxila – reduzem bastante a eficiência dos processos fotoquímicos, quando aplicados de maneira isolada. A utilização dos processos de precipitação prévia permite melhorar de maneira significativa a performance dos processos avançados, principalmente por permitirem eficiente redução da cor e eliminação de substâncias que desfavorecem o processo (ex.: ácidos húmicos). Os melhores resultados foram conseguidos por aplicação de um processo que combina a precipitação prévia de materiais húmicos com tratamento pelo processo UV- H_2O_2 , aplicando este último na forma de um sistema de adições sucessivas de peróxido. Nessas condições, reduções de DQO e área espectral da ordem de 75 e 97% foram observadas, respectivamente, em tempos de reação de 120 minutos.

Palavras-chave: Chorume; Remediação; Processos Oxidativos Avançados; Processos Integrados.

ABSTRACT

The overwhelming population growth of the last decade has been one of the great reasons for the environmental problems of this century. In this context, an important part of the problem is connected to the urban solids daily generated in big cities. In sanitary landfills these wastes go through physical, chemical and biological decomposition processes, resulting into a gas phase (mainly composed by CO_2 and CH_4) and a liquid phase, also known as landfill leachate. This leachate is a thick liquid with dark color and nauseating odor, which is carried by the excess of rainwater that runs through the sanitary landfill. Normally, the leachates show high organic content, high compositional variability and, consequently high pollution potential. The present project has studied the potentiality of advanced oxidative processes toward the remediation of landfill leachate samples from the Cachimba sanitary landfill, which is placed in Curitiba-PR. The advanced processes (UV/ H_2O_2 , Fenton e photo-Fenton systems) were applied in a single way and as an integrated system involving preliminary precipitation of humic substances or precipitation/flocculation with ferric oxide. Initially, a low efficiency of the single photochemical processes was observed, mainly on account of intrinsic physical-chemistry characteristics of the studied matrix. Among others, its dark coloration, high organic content and the presence of hydroxyl radical scavenger agents (humic substances) can be appointed. The use of preliminary precipitation processes induces a significant improvement on the efficiency of the advanced processes, mainly because of permitting efficiently reduction of color and removal of substances that hinder the process. The best results were observed by application of a process that combine the previous precipitation of humic substances with the treatment by the UV- H_2O_2 system applied in a successive peroxide addition mode. At these conditions COD and spectral area reductions of about 75 and 97% were respectively observed, at reaction time of 120 minutes.

Key words: Landfill Leachate; Remediation; Advanced Oxidative Processes; Integrated systems.

1. INTRODUÇÃO

É fato conhecido que nos últimos anos da recente história da humanidade ocorreu uma grande explosão demográfica. Estudos mostram que este crescimento, feito de maneira desordenada, é exponencial e consigo trouxe a necessidade cada vez maior de roupas, alimentos e outros bens de consumo. Esta nova geração que ocupa hoje a Terra exige ampla variedade de bens, com uma qualidade muitas vezes superior aos bens consumidos há 20 anos.

Para ampliar a variedade de bens produzidos, as indústrias geram uma grande quantidade de resíduos, sendo setores altamente poluidores, e cujos resíduos, se não tratados de maneira correta, podem representar um grande risco para o meio ambiente^[1]. Corpos-d'água, receptores finais de efluentes industriais e urbanos, estão com a qualidade cada vez mais comprometida, representando um sério risco à saúde humana.

Um ponto pouco explorado é que o consumo humano nos mais variados segmentos gera também resíduos de natureza sólida. Os resíduos sólidos podem ter várias classificações, dependendo de sua origem. Assim, existem os resíduos domésticos (que incluem os provenientes de residências, restaurantes, escritórios e outros centros comerciais), os industriais (geralmente lodos que possuem resíduos orgânicos adsorvidos, provenientes do processo de tratamento) e o hospitalar.

É possível também separar o lixo segundo a sua composição; dessa forma há os resíduos recicláveis e os não-recicláveis. Resíduos que se caracterizam por serem recicláveis, geralmente de natureza inorgânica, podem ser reprocessados industrial ou artesanalmente, produzindo materiais que voltam a fazer parte da cadeia produtiva do ser humano. Os resíduos que não são recicláveis não podem ser reaproveitados, e devem ser dispostos em algum local final^[2].

Cabe aqui salientar que nem todo material que pode ser reciclado é realmente destinado a esse fim. Grande parte é alocada no mesmo local final onde os resíduos não-recicláveis são dispostos, e isso inclui uma grande parcela dos resíduos domésticos.

Cada habitante do planeta produz diariamente algo entre 0,8 e 3,0 kg de

resíduos, o que no Brasil representa uma quantidade de 2,7 mil toneladas de lixo por dia. Todo esse resíduo precisa ser disposto em algum local, e as formas de disposição final dos resíduos domésticos podem variar, sendo os mais conhecidos os lixões e os aterros (sanitários e controlados)^[3].

Os lixões respondem pelo destino final de cerca de 21,2% de todo resíduo produzido no Brasil e se caracterizam por serem depósitos a céu aberto onde o lixo é apenas dispensado, sem nenhum tratamento dos resíduos da decomposição. Por isso, há alta contaminação do solo e da região ao redor desses lixões, e contaminação do lençol freático pela percolação do chorume no solo^[4,5].

Aterros controlados, aos quais são destinados cerca de 37,0% do lixo produzido, são locais cujo solo é impermeabilizado geralmente feito de polipropileno, porém os gases e líquidos produzidos não recebem qualquer forma de tratamento. Em alguns casos o chorume é coletado e transportado a estações de tratamento de esgotos (ETE), onde ambos os resíduos são tratados concomitantemente^[6].

Aterros sanitários respondem pelo destino de cerca de 36,2% do lixo, sendo os locais mais apropriados para o destino final do lixo, pois contam com sistemas de coleta e tratamento dos líquidos e gases produzidos no aterro^[7], como pode ser visto na figura 1. Eles são impermeabilizados com materiais resistentes, e o lixo é alocado em celas de controle. Em geral, os gases gerados a partir da decomposição do lixo são queimados, mas podem também ser canalizados para serem reaproveitados como fonte de energia.

Em Curitiba, a disposição final dos resíduos sólidos é feita no aterro sanitário da Cachimba, localizado no bairro de mesmo nome, na região periférica de Curitiba. Esse aterro foi desenvolvido para comportar uma produção média diária de lixo de 0,55 kg hab⁻¹, o que permitiria uma vida útil de cerca de 20 anos^[8]. A figura 2 mostra a vista aérea do aterro sanitário da Cachimba, as áreas verdes são montanhas de lixo aterradas que já passaram por um sistema de reflorestamento.

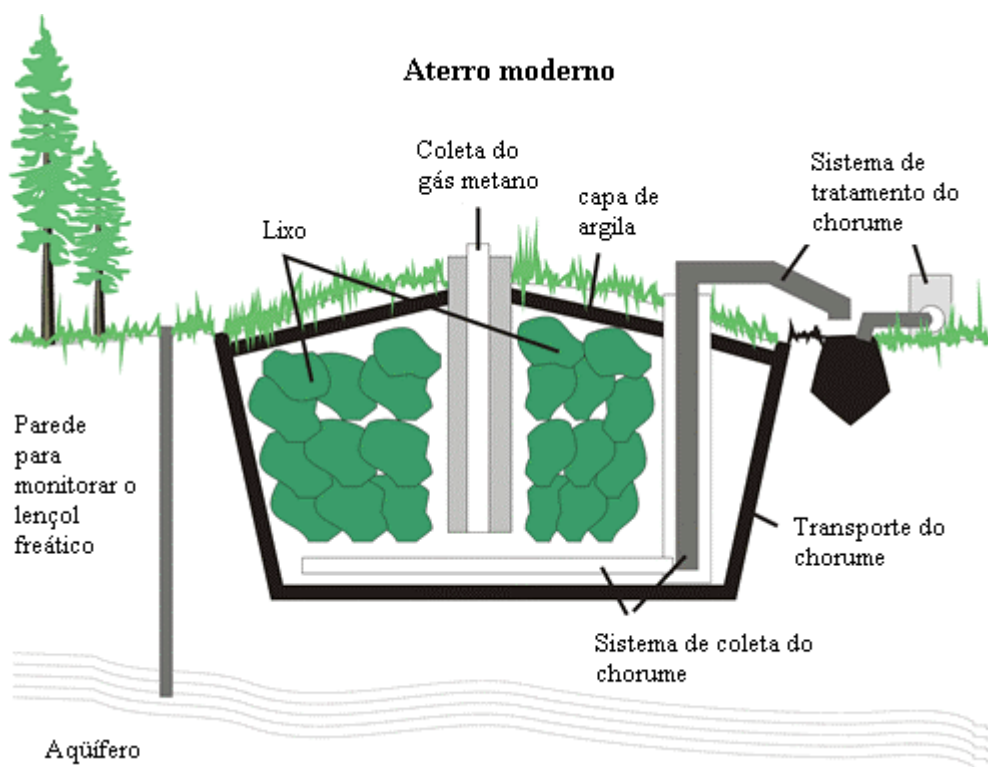


Figura 1. Esquema de um aterro sanitário
Fonte: Adaptado^[9] pelo autor.



Figura 2. Vista aérea do aterro da Cachimba, Curitiba – PR
Fonte: Prefeitura Municipal de Curitiba^[8].

Projetado para ser um dos maiores aterros do país, gerou alguns problemas iniciais, como a intensa contaminação dos córregos e valas próximas, ausência de um sistema de drenagem eficiente e operações incompletas nas fases de disposição e espalhamento; compactação e cobertura dos detritos; desvalorização dos imóveis da região; proliferação de mau cheiro e de artrópodes em geral^[10].

1.1. Chorume

Os resíduos, após chegarem ao aterro, passam por processos físicos, químicos, e principalmente biológicos, gerando dois produtos principais: gases e líquidos. Esta decomposição se dá em três fases e dura cerca de 15 anos até a estabilização final, e os produtos refletem diretamente a atividade microbiológica^[11].

A primeira fase dura menos que um mês e consome o oxigênio presente no meio, porém se o ar atmosférico (ou oxigênio puro) for borbulhado para o interior do aterro essa fase pode se prolongar por um período maior. Nessa fase, grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2) são produzidas, principalmente se o aterro estiver seco.

Na segunda fase, microrganismos anaeróbios, também chamados de acetogênicos, e facultativos, hidrolisam e fermentam a celulose e outros materiais putrescíveis, produzindo compostos simples e solúveis, como ácidos voláteis e produtos nitrogenados. Os gases produzidos consistem em maior quantidade de CO_2 e H_2 , e um pouco de metano (CH_4) e água (H_2O). Essa fase estende-se até aproximadamente os cinco primeiros anos de vida de um aterro, e o chorume produzido é altamente biodegradável, tem pH ácido (tipicamente entre 5,0 e 6,0) e os componentes inorgânicos estão presentes em grandes quantidades.

A terceira fase de decomposição caracteriza-se pela ação de bactérias metanogênicas e é a fase mais ativa biologicamente. Estabelece-se um equilíbrio dinâmico entre a população de bactérias acetogênicas e metanogênicas, e os compostos produzidos na segunda fase de decomposição do chorume tornam-se fonte de nutrientes, e são consumidos pelas novas bactérias presentes no meio.

Dessa forma, os compostos que restam após a ação de bactérias metanogênicas são altamente recalcitrantes e contêm altas concentrações de nitrogênio (N). O pH eleva-se acima de 7,0, caracterizando um resíduo levemente básico. Nessa fase são produzidas também grandes quantidades de sulfetos (S^{2-}), pela redução das mais diversas formas de enxofre, precipitando os cátions inorgânicos, principalmente os metais pesados^[12].

O gás produzido nessa fase é constituído em sua maior parte de CH_4 e CO_2 e, em quantidades menores, de amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Essa fase inicia-se no quinto ano de vida de um aterro e estende-se por todo tempo em que o aterro estiver funcionando^[11,12].

Mesmo após parar de receber lixo, o aterro continua a produzir chorume por cerca de 50 anos^[7]; nesse período a ação das bactérias metanogênicas passa a ser quase exclusiva, e a população de bactérias acetogênicas cai drasticamente.

Essa decomposição, em diferentes etapas, leva à formação de chorume, ou percolato de aterro sanitário, que é um líquido de cor escura e odor nauseante, carregado pelo excesso de água da chuva que percola pelo interior da camada de resíduos. Devido à alta concentração de compostos orgânicos e inorgânicos, apresenta viscosidade, densidade e condutividade elétrica comparativamente superior a da água^[12].

A composição do chorume varia consideravelmente dependendo de fatores climáticoambientais, como o regime pluviométrico^[13], a temperatura, a umidade relativa e a geologia do aterro, bem como dependem também da idade deste aterro^[14], da constituição dos resíduos que chegam a este aterro e da tecnologia de aterramento^[12,15].

Assim, não é possível estabelecer uma composição fixa para o chorume. Christensen e colaboradores^[12] dividem os compostos presentes no chorume em quatro grandes categorias:

- *Matéria Orgânica Dissolvida (MOD)*: correspondem a macromoléculas como ácidos húmicos e fúlvicos, lignina e ácidos graxos. Na fase ácida de decomposição quase a totalidade desses compostos têm massa molecular menor que 500 daltons,

enquanto na fase metanogênica esse número sobe para 1000 daltons. A presença de substâncias húmicas e fúlvicas no chorume em grandes quantidades faz com que este apresente características bem definidas, como elevada cor^[16], tensoatividade^[17], atividade fotoquímica^[16,18], alta capacidade de tamponamento^[12], as quais afetam o comportamento das substâncias químicas no ambiente e modificam processos redox, solubilizando determinados metais^[19] e variando a toxicidade^[20].

- *Compostos Orgânicos Xenobióticos (COX)*: constituem-se de hidrocarbonetos aromáticos, compostos halogenados, compostos fenólicos, álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, além de outras substâncias caracteristicamente tóxicas, presentes em concentrações muito menores que os compostos húmicos e fúlvicos, porém com toxicidade muitas vezes maior que os outros componentes presentes no chorume.
- *Macrocomponentes Inorgânicos*: caracterizam-se por apresentar substâncias inorgânicas essenciais em grandes quantidades, como sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), cloretos (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻) e amônio (NH₄⁺). A elevada concentração desses compostos está associada à sua alta solubilidade em água, variando consideravelmente sua concentração ao longo das várias fases de decomposição do chorume.
- *Metais Pesados*: estes compostos em geral estão presentes em pequenas concentrações, as quais ainda diminuem ao longo dos anos. A formação de sulfeto na fase metanogênica faz com que grande quantidade desses metais seja precipitada. Uma pequena parcela presente no chorume está na forma complexada, e outro fator importante é a presença de colóides. Metais pesados têm alta afinidade com colóides e por isso são adsorvidos na matéria orgânica dissolvida presentes no chorume.

Encontram-se no chorume substâncias em nível traço, como Boro (B), arsênio (As), selênio (Se), entre outros, porém devido à concentração extremamente baixa, comparativamente a outros compostos, sua toxicidade não chega a influenciar o

sistema. Técnicas analíticas convencionais muitas vezes não chegam a detectar essas substâncias traço, devido principalmente ao seu limite de detecção e interferência de outros compostos presentes no chorume^[21].

A toxicidade do chorume não pode ser associada a uma substância isoladamente e nem à soma de todas as substâncias presentes, mas, sim, ao efeito sinérgico entre as diferentes substâncias existentes no chorume^[22].

A presença de bactérias em regiões contaminadas com chorume é elevada se comparada a outros poluentes em geral. Análises microbiológicas de amostras de chorume mostram uma quantidade de coliformes totais da ordem de 10^4 CFU g⁻¹ (unidades formadoras de colônia por grama de amostra). Os microrganismos mais comuns presentes no chorume, além das bactérias metanogênicas e acetogênicas, são espécies patogênicas (como coliformes fecais), bactérias redutoras e desnitrificantes^[12].

Os parâmetros físico-químicos analisados para controlar e autorizar a descarga do chorume são, principalmente, a demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio, medida após cinco dias de incubação (DBO₅), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (N-total) e amoniacal (N-NH₃), alcalinidade e pH^[7,11,22].

As relações entre esses parâmetros são muito importantes do ponto de vista químico. A relação entre a DQO e a DBO₅ reflete a biodegradabilidade, ou seja, a fração biodegradável dos compostos orgânicos presentes no chorume.

A relação entre íons SO₄²⁻ e Cl⁻ revela o grau de anaerobiose do chorume, porém sua análise não deve ser pontual e, sim, ao longo dos anos, pois à medida que o tempo passa as bactérias metanogênicas vão reduzindo a quantidade de sulfato presente no meio, aumento a chamada anaerobiose do sistema^[22].

1.2. Tratamento do chorume

De maneira geral, não há tecnologia que, atuando isoladamente, consiga tratar resíduos tão recalcitrantes e com elevada carga orgânica como o chorume. Os processos convencionais são baseados em sistemas cujas preocupações fundamentais estão associadas principalmente ao custo desse tratamento.

Os principais métodos de tratamento para o chorume podem ser divididos em físicos, biológicos, químicos e alternativos.

1.2.1. Processos físicos de tratamento

Processos físicos de tratamento estão baseados em processos de separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fases (extração por solventes e adsorção) e processos de separação molecular, ou seja, processos baseados na utilização de membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise)^[23].

Esse tipo de tratamento pode promover uma completa depuração dos efluentes, porém as substâncias não são efetivamente degradadas ou eliminadas, apenas transferidas de uma fase para outra. Nessa nova fase, o volume é drasticamente reduzido, sendo necessário um sistema para disposição final, o que continua sendo um problema grave^[24].

Outro ponto a ser levantado sobre esses processos de tratamento é o seu elevado custo, devido principalmente à alta tecnologia que está associada.

A literatura especializada relata algumas tecnologias baseadas em processos físicos para tratamento de chorume. Lee^[25], utilizando misturas de carvão ativado e zeólitas artificiais, reporta à redução de todos os parâmetros físico-químicos relevantes do chorume em um fator maior que 80%.

Processos de coagulação seguidos de precipitação química são amplamente empregados para o tratamento de chorume, sendo utilizado como coagulante

principalmente o alumínio, o cálcio, o magnésio e o ferro^[26]. Os resultados são altamente promissores, com remoção de compostos orgânicos de diferentes tamanhos e massas moleculares. Esses processos são associados a sistemas de precipitação com sulfeto, como proposta para separação de metais pesados presentes no chorume, porém a falta de controle do pH faz com que haja a liberação de ácido sulfídrico (H₂S) para o ambiente.

Sistemas de membranas para tratamento de chorume são utilizados na Polônia. Piatkiewicz^[27] estudou diferentes processos baseados em membrana e conseguiu a completa depuração do chorume. Infelizmente, os custos elevados e a baixa velocidade de tratamento (inferiores a 1 m³ h⁻¹) atentam contra a aplicabilidade do sistema proposto.

Chianesse e colaboradores^[28] reportam excelentes resultados no tratamento de chorume por processos de osmose reversa, com redução dos poluentes orgânicos e inorgânicos em índices superiores a 98%. O sistema piloto permite o tratamento de 40 m³ h⁻¹, operando a uma pressão de 50 atm.

O processo físico fundamentado na adsorção de poluentes em carvão ativado tem apresentado excelentes resultados na Alemanha, Itália e Coréia, o que muito tem contribuído com a sua consolidação.

Todos esses processos mostraram-se eficientes para o tratamento do chorume. Entretanto, o caráter não destrutivo dos sistemas faz com que o problema seja minimizado, mas não eliminado. Em geral, a disposição das novas fases representa um desafio importante, uma vez que a elevada concentração dos substratos removidos potencializa o seu caráter poluente^[24].

1.2.2. Tratamento Biológico

Tratamentos biológicos são os processos mais utilizados, não só para o tratamento do chorume, mas também para outros efluentes em geral. Esses processos permitem tratar grandes volumes de efluente, transformando compostos tóxicos em CO₂ e H₂O ou CH₄ e CO₂, com custos relativamente baixos.

Esses processos de tratamento são baseados na nutrição dos microrganismos com substrato poluente, podendo ser divididos em aeróbios e anaeróbios, dependendo do aceptor de elétrons utilizado. A principal aplicação desse processo está orientada à remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de DBO, DQO ou COT.

1.2.2.1. Processos aeróbios

São processos fundamentados na utilização do oxigênio molecular como aceptor de elétrons, gerando como produto de degradação CO_2 e H_2O . As formas mais comuns desses processos são lodos ativados e lagoas aeradas^[29,30]. Nestes processos o tempo de residência nas lagoas é alto, podendo ser dias, semanas e até meses.

Nas lagoas aeradas os efluentes são submetidos à ação de um consórcio de microrganismos cuja composição nem sempre é conhecida. Nesse tipo de tratamento a toxicidade aguda é removida com facilidade, porém cor e toxicidade crônica não são facilmente removidas.

O tratamento por lodos ativados talvez seja o sistema de biorremediação mais versátil e eficiente. O sistema opera com substrato auxiliar e é capaz de remover a toxicidade crônica e aguda, com menor tempo de permanência. No lodo existe grande variedade de espécies de bactérias, fungos, protozoários além de outros microrganismos, favorecendo a redução de um grande número de compostos. O sistema de lodos ativados, desenvolvido na Inglaterra no início do século XX, vem sendo utilizado para os mais diversos tipos de efluentes^[31].

O alto custo de implementação, a formação de grandes quantidades de lodo e a perda de substratos tóxicos por volatilização são inconvenientes que limitam a aplicação de lodos ativados^[24].

1.2.2.2. Processos anaeróbios

São processos que ocorrem com microrganismos que se proliferam na ausência

de oxigênio, empregando como aceptor de elétrons algumas formas de carbono, nitrogênio e enxofre (ex. NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), levando à geração de CH_4 e CO_2 , além de NH_3 e H_2S ^[30-33].

A biodegradação sob condições anaeróbias tem sido objeto de interesse nos últimos anos, em função da capacidade de certos microrganismos transformarem um grande número de compostos clorados em espécies menos tóxicas^[24].

Uma das formas de tratamento biológico para o chorume é o sistema combinado anaeróbio-aeróbio. Esse sistema aumenta significativamente a eficiência do processo de tratamento, o que permite a redução da área ocupada pelas estações de tratamento e o tempo de residência^[32].

1.2.2.3. Processos facultativos

São sistemas baseados numa mistura de microrganismos, aeróbios e anaeróbios, o que pode ser conseguido em lagoas com profundidade de aproximadamente 2,0 m. Nessas lagoas, a troca gasosa superficial faz com que os processos sejam predominantemente aeróbios. Nas partes mais profundas não há troca de gases, o que favorece a criação de bactérias e outros microrganismos de natureza anaeróbia.

Esse tipo de lagoa é baseado na sinergia entre os dois processos (anaeróbios e aeróbios), porém o tempo de permanência do resíduo nesta lagoa deveria ser superior ao sistema de tratamento biológico convencional. Além disso, espécies xenobióticas e recalcitrantes passam incólumes pelo tratamento, persistindo, desta forma, o problema ambiental^[34].

1.2.3. Processos Alternativos

Como processos alternativos para o tratamento de resíduos, pode-se citar principalmente a atenuação natural em *wetlands* e sistemas de recirculação de chorume para o interior do aterro. Esses processos, de simples implementação, caracterizam-se por não necessitarem de uma tecnologia complexa de tratamento. Porém, a capacidade

de tratamento costuma ser muito limitada, precisando de longos períodos de tratamento (de semanas a meses).

1.2.3.1. *Wetlands*

O termo *wetlands* é utilizado para caracterizar vários ecossistemas naturais que ficam, parcial ou totalmente, inundados durante o ano. Os *wetlands* naturais são facilmente reconhecidos como várzeas de rios, os igapós na Amazônia, os banhados, os pântanos, as formações lacustres de baixa profundidade, as grandes ou pequenas áreas com lençol freático muito alto, porém nem sempre com afloramento superficial, os manguezais, entre outros.

Os *wetlands* construídos são, pois, ecossistemas artificiais com diferentes tecnologias, utilizando os princípios básicos de modificação da qualidade da água das *wetlands* naturais. Há vários tipos de *wetlands*^[34]:

Sistemas que utilizam plantas aquáticas flutuantes: As plantas aquáticas flutuantes formam um grande grupo de plantas de diversas espécies que normalmente são utilizadas em projetos com canais relativamente rasos. Esses canais podem conter apenas uma espécie de planta ou uma combinação de espécies. A espécie mais estudada é a *Eichornia crassipis*, por sua robustez e grande capacidade de crescimento vegetativo. Essa planta recebe diferentes nomes populares no Brasil, como aguapé, baronesa, mururé, pavóia, rainha do lago, uapé e uapê. A utilização dessa planta é devida à capacidade de resistir às águas altamente poluídas com grandes variações de nutrientes, pH, substâncias tóxicas, metais pesados e temperatura.

A ação depuradora desses sistemas que utilizam plantas flutuantes se deve à adsorção de partículas pelo sistema radicular das plantas; pela ação de microrganismos associados à rizosfera e pelo transporte de oxigênio para a rizosfera.

A utilização errônea do aguapé faz com que existam alguns preconceitos contra a utilização de sistemas com plantas flutuantes no Brasil. A confusão vem da comparação entre os efeitos maléficos dessas plantas nos lagos e represas, que acabaram por ficar eutrofizados em decorrência do recebimento de efluentes

industriais e urbanos com altos níveis de nutrientes.

Sistemas que utilizam plantas aquáticas emergentes: esses sistemas de purificação hídrica são fundamentados no uso de espécies vegetais que se desenvolvem tendo o sistema radicular preso ao sedimento e o caule e as folhas parcialmente submersas. A profunda penetração do sistema radicular permite a exploração de um grande volume de sedimentos, dependendo da espécie considerada.

A espécie mais utilizada em sistemas de tratamento tem sido a *Typha latifolia*, conhecida vulgarmente como taboa. Todas as espécies são morfológicamente adaptadas para se desenvolverem em sedimentos inundados em decorrência de grandes volumes de espaços internos capazes de transportar oxigênio para o sistema radicular. Parte do oxigênio pode ainda sair do sistema radicular para a área em torno da rizosfera criando condições de oxidação para os sedimentos que de outra forma seriam anaeróbios, bem como condições para decomposição da matéria orgânica, e crescimento de bactérias nitrificantes. Um esquema operacional deste sistema está verificado na figura 3.

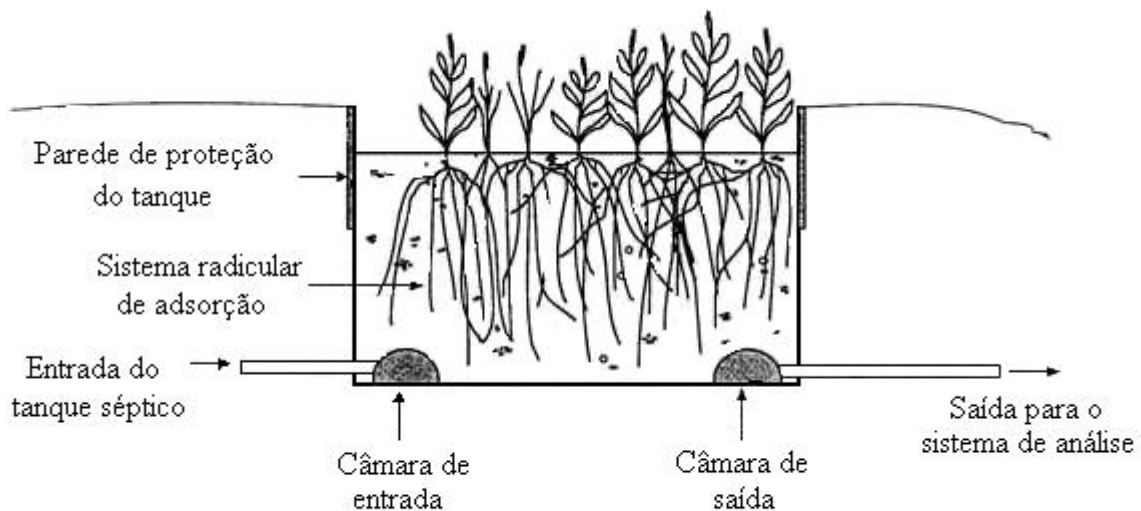


Figura 3. Esquema de um *wetland* de plantas emergentes
Fonte: Adaptado^[35] pelo autor.

O tratamento de efluentes usando *wetlands* teve sua origem na Alemanha em 1952 com a utilização de um junco para tratar efluentes, principalmente de indústrias alimentícias. *Wetlands* são comuns na Europa, América e Austrália, onde são utilizados no polimento de efluentes para o tratamento terciário. Já nos países em desenvolvimento o seu uso ainda é restrito, apesar de que em alguns países tropicais e subtropicais o clima pode ajudar a aumentar a atividade biológica.

Além da adsorção de nutrientes pelas plantas e a degradação de materiais orgânicos por microrganismos situados no solo e que se aderem às raízes, alguns constituintes dos efluentes podem ser imobilizados pelas plantas^[36].

Muitos problemas associados ao uso desse tipo de tratamento são a formação de uma grande quantidade de biomassa, que dependendo do tipo de efluente usado pode estar contaminada, não sendo possível a utilização com ração animal e fonte de energia.

Se esse tipo de tratamento for empregado sem o devido controle, ocorrerá a eutrofização, e será necessário que o tratamento limite a produção de plantas utilizadas. Ainda, devido às características do terreno de *wetland*, observa-se a proliferação de muitos insetos vetores, como moscas e baratas.

1.2.3.2. Sistemas de recirculação de chorume

Esse tipo de tratamento está associado ao retorno do chorume para o interior do aterro, onde as bactérias que atuam na decomposição do lixo serão nutridas pelo chorume, produzindo e aumentando a atividade bacteriana^[37].

As principais vantagens desse tipo de tratamento são:

- Diminuição da carga orgânica do chorume;
- Redução do volume de chorume produzido;
- Melhora na qualidade do gás produzido, com maior pressão parcial de metano.

Esse tratamento, além de ter um elevado custo associado, requer que o fluxo do chorume para o interior do aterro seja lento, para melhorar a estabilização. Os resultados começam a aparecer após 120 dias do início do tratamento e não são suficientemente satisfatórios para abandonar os outros sistemas de tratamento. O risco de contaminação ambiental é maior que os outros sistemas de tratamento^[38,39].

A recirculação é indicada para aterros onde o gás é usado como fonte de energia, assim o biogás, com maior concentração de metano, pode ser utilizado diretamente sem nenhum tratamento adicional para remoção do H_2S ^[38].

1.2.4. Tratamento químico

São processos que vêm sendo investigados para o tratamento de efluentes resistentes, principalmente para o tratamento biológico. Geralmente está associado a um outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico, e muitos deles são extensivamente estudados^[24,40-43].

Os principais tipos de tratamento químico são: cloração, incineração e processos oxidativos avançados.

A cloração é muito utilizada para o tratamento da água destinada ao consumo humano, em que o cloro irá atuar como desinfectante e oxidante^[44], porém a presença de compostos orgânicos na água poderá levar à formação de compostos organoclorados, podendo o produto final do tratamento ser mais tóxico que o efluente de origem^[45].

A incineração, processo que consiste na utilização de substrato poluente como fonte de energia, é muito recomendada por especialistas, pois, se devidamente aplicada, leva à mineralização completa dos poluentes. Cada caso deve ser estudado minuciosamente, pois a oxidação parcial de alguns compostos orgânicos pode levar à formação de dioxinas e outros componentes altamente tóxicos^[24,45-47]. A incineração é um processo extremamente caro para implementar, por isso é utilizado em casos mais específicos, como por exemplo o lixo hospitalar.

1.2.4.1. Processos Oxidativos Avançados – POAs

Os processos oxidativos avançados surgiram como nova tendência para o tratamento de efluentes industriais. Alguns processos são conhecidos há mais de um século, porém somente na década de 90 foram feitos estudos mais específicos para o tratamento de resíduos.

Processos oxidativos avançados são aqueles em que a principal via reacional é mediada por radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Em função do seu elevado poder oxidante ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), radical hidroxila é extremamente reativo, o que faz com que reaja rápida e indiscriminadamente com inúmeros substratos orgânicos, promovendo a sua completa degradação. A sua elevada reatividade impede a sua estocagem, o que obriga a utilização de sistemas de geração *in situ*.

Existem várias formas de produzir esse radical, sendo os mais extensivamente estudados: fotocatalise heterogênea^[48,49], processos baseados na reação de Fenton^[50,51], sistemas do tipo UV/ H_2O_2 ^[43,52], processos fotoeletroquímicos^[15,53,54] e processos baseados nas reações com ozônio^[55,56].

Didaticamente, podemos dividir os processos oxidativos avançados em: homogêneos ou heterogêneos e irradiados ou não-irradiados, conforme a tabela 1. A diferença entre estes processos está na montagem técnica, nos reagentes utilizados para a produção do radical hidroxila e na fase em que se encontra o fotocatalisador, quando presente.

Tabela 1. Principais processos oxidativos avançados

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Irradiados	<ul style="list-style-type: none"> • UV/H_2O_2 • foto-Fenton • Ozônio/UV • Ozônio/UV/H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotocatálise heterogênea • <i>Like-Fenton</i> com ferro imobilizado • Processos fotoeletroquímicos
Não Irradiados	<ul style="list-style-type: none"> • Fenton • Ozônio/H_2O_2 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Like-Fenton</i> com ferro imobilizado • Processos eletroquímicos

1.2.4.1.1. UV/H₂O₂

A geração de radical hidroxila no sistema UV/H₂O₂ se dá por cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, processo este mediado por radiação ultravioleta. A ligação peróxido (O – O) da molécula de H₂O₂ pode ser quebrada por absorção de energia de comprimento de onda da ordem de 254 nm^[57,58], o que leva à geração de dois mols de radical hidroxila por mol de fótons absorvidos, conforme representado na equação 1.



Este sistema homogêneo é de simples implementação, tendo como único limitante à alta energia associada à decomposição do peróxido. Apesar disto, já existem aplicações em escala piloto^[58] e industrial.

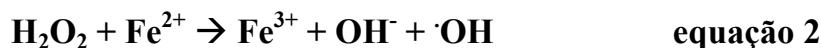
A tecnologia de reatores tem evoluído bastante nos últimos anos, principalmente com relação às fontes de radiação. Nesse contexto, destaque pode ser dado aos sistemas que utilizam lâmpadas germicidas de baixa potência, as quais, além de evitarem o uso de sistemas de troca de calor, tem tornado o processo menos oneroso.

1.2.4.1.2. Fenton, foto-Fenton, Fenton Modificado e Eletro-Fenton

Em 1894, H. J. H. Fenton reportou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido maléico na presença de peróxido de hidrogênio. Seus trabalhos posteriores mostraram que a combinação entre ferro II e peróxido de hidrogênio são eficientes processos para oxidação de compostos orgânicos^[59].

Quatro anos depois das publicações de Fenton, Haber e Weiss propuseram o envolvimento de radicais hidroxila nesse tipo de reação. Entretanto, o verdadeiro mecanismo somente foi desvendado na década de 40 por Merz e Waters, que propuseram a decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe²⁺. Assim, o processo,

representado pela equação 2, corresponde a uma reação redox, que leva à geração de um mol de radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio^[60].



Esta reação é favorecida cineticamente, tendo uma constante $k = 76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 30 °C e pH igual a 3,0^[59,61]. Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para sistemas radicalares, paralelamente pode ocorrer a reação de decomposição do radical hidroxila, representada pela equação 3.

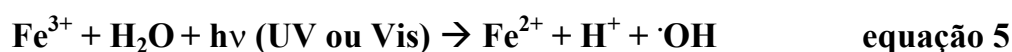


Os radicais hidroxila formados podem atuar sob vários mecanismos diferentes, como adição nucleofílica, abstração de hidrogênio, substituição no anel^[31], produzindo compostos oxidados. A atuação dos radicais hidroxila sobre substratos orgânicos pode ser genericamente representada pela equação 4.



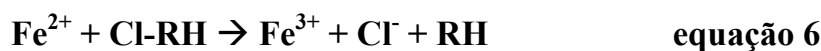
A cinética de decomposição do radical hidroxila é altamente favorecida ($k \sim 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), assim como a degradação dos compostos orgânicos (representada pela equação 4 com $k \sim 10^7 - 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A degradação de uma determinada espécie química será então uma disputa entre os íons ferrosos do meio e a matéria orgânica, pelos radicais hidroxila^[50].

Na década de 1980, descobriu-se que a irradiação do reagente de Fenton provocava a fotorredução dos íons Fe^{3+} previamente formados, com geração de mais um mol de radical hidroxila, conforme a equação 5.

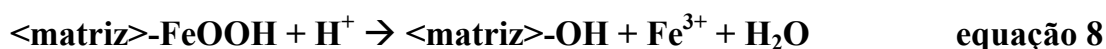


A reação de fotorredução dos íons férricos, também conhecida por reação de foto-Fenton (equação 5), é menos favorecida que a reação de Fenton (equação 2), com uma constante $k = 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[62]. Na prática, isso significa que, embora as duas reações ocorram concomitantemente em um meio reacional, há a predominância de íons férricos, o que determina que o pH deve ser abaixo de 4,0 para evitar a precipitação de óxi-hidróxidos férricos^[50,63].

A oxidação a partir do processo Fenton pode se dar de maneira indireta, com a formação de radical hidroxila, ou por via direta, onde íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica (equações 6 e 7).



Existem ainda outras formas de reações Fenton, conhecidas como *like-Fenton*, em que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso. Para isso, utilizam-se sistemas imobilizados de ferro em uma matriz, processo este que tem despertado interesse de muitos cientistas nos últimos anos^[64-67]. Nesse tipo de reação, a liberação controlada de íons Fe^{2+} garante a reação de Fenton, e essa liberação pode se dar por meios químicos, a partir do ajuste do pH, ou por meio de processos fotoquímicos, com a irradiação do meio, conforme as equações 8 e 9.



Os íons férricos e ferrosos formados poderão atuar com reagentes de Fenton. Outra fonte desses íons no meio são os chamados óxi-hidróxidos de ferro. A precipitação de ferro em condições alcalinas leva à formação de uma mistura de óxi-hidróxidos férricos. Alguns desses compostos têm atividade catalítica comprovada (equação 10), como por exemplo, o $\alpha\text{-FeOOH}$, também conhecida por goetita^[66-69].



A reação de Fenton é extremamente dependente da forma química do ferro presente no meio, por isso sofrem forte influência do pH do meio. A tabela 2 mostra a relação entre a espécie química presente e o pH do meio. Vários autores apontam o pH próximo a 4,0 como sendo o ideal para as reações do tipo Fenton^[50,70].

Tabela 2. Dependência entre o pH do meio, e as diversas formas de ferro em solução

pH	Espécie química predominante
1,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
2,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$
4,0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$

Fonte: Adaptado de Neyens e Baeyens (2003)^[50,71].

Outros processos de Fenton modificado incluem a formação de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio e outros metais de transição, que não o ferro, sendo os mais conhecidos o cobre^[60,72-74], o manganês^[73,75,76] e o cobalto^[73,77].

Novas tendências para o sistema Fenton são os processos eletroquimicamente assistidos, também chamados de eletro-Fenton. Nesse tipo de processo o controle entre as quantidades de ferro e suas formas presentes no meio se faz por meios potenciométricos. Como fontes de íons ferro (II e III) são utilizados eletrodos de sacrifício que, por eletrocorrosão, geram íon no meio^[78-81].

Processos Fenton e foto-Fenton, por não necessitarem de radiação na região do ultravioleta, podem ser assistidos por sistemas que coletam luz solar para atuar no processo. Essa característica faz com que esse sistema possa ser montado em escala piloto e até industrial, de maneira simplificada e a um custo significativamente baixo^[51,63,82-85].

Estudos recentes têm determinado que o reagente de Fenton é empregado também para a desinfecção de efluentes contaminados por microrganismos, devido à ação bactericida dos radicais hidroxilas formados^[86,87].

1.2.4.1.3. Processos fundamentados em ozônio

O ozônio é um poderoso agente oxidante que pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos, podendo reagir de maneira direta (reação nucleofílica ou cicloadição) ou indiretamente, através do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) formado pela decomposição do ozônio. A reação indireta é mais eficiente, entre outros motivos, porque as reações com ozônio são mais seletivas (atacando, em geral, centros nucleofílicos), enquanto os radicais hidroxila, assim como a maioria dos radicais, não apresentam seletividade^[24].

Para o tratamento direto, pequenas doses de ozônio são adicionadas ao sistema e ele irá agir sobre as moléculas orgânicas presentes. Isso ocorre porque o ozônio é um gás instável que se decompõe facilmente gerando oxigênio radicalar, conforme a equação 11^[56].



equação 11

Propõe-se que o meio alcalino aumente a probabilidade de ocorrer a reação indireta, produzindo radicais hidroxila, numa sequência de reações, conforme as equações 12-15^[88].



equação 12



equação 13



equação 14



equação 15

Em meio aquoso e na presença de radiação ultravioleta (UV) podem ser provocadas reações que produzem radicais hidroxila, conforme as equações (16-19)^[56].



Em geral, processos baseados em ozônio apresentam excelentes resultados para tratamento de substâncias coloridas, principalmente devido ao ataque direto ao grupo cromóforo. Porém, em muitos casos, não é relatada a mineralização dos compostos orgânicos^[89]. Além disso, a produção de ozônio é um processo de elevado custo, comparativamente a outros sistemas oxidativos avançados, e têm baixo rendimento na sua produção, o que inviabiliza o processo de tratamento utilizando esse sistema^[42,90].

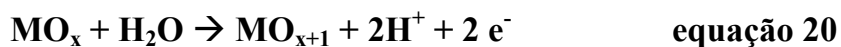
1.2.4.1.3. Processos fotoeletroquímicos

Processos baseados em sistemas fotoeletroquímicos são muito bem documentados^[15,53,54]. Nesse tipo de tecnologia, vários processos podem agir de maneira simultânea, como o processo fotoquímico, o processo eletroquímico e a fotocatalise heterogênea. O que tem despertado o interesse por essa nova tecnologia são os ganhos obtidos pela junção de vários processos. Há um efeito sinérgico entre os mais variados processos que atuam no sistema, proporcionando ganhos acima da simples soma dos efeitos isolados^[91].

O tratamento usando processos fundamentados em fotoeletroquímica consiste em uma aparelhagem simplificada, com dois eletrodos, que em geral podem ser formados por materiais semicondutores, que atuam como fotocatalisadores do processo. Os eletrodos utilizados podem ser formados de óxidos ativos e óxidos não ativos^[54].

Óxidos ativos são assim denominados por participarem de reações de evolução do oxigênio (OER), que são obtidas a partir da decomposição de óxidos superiores (equação 22). Óxidos superiores são intermediários do processo eletroquímico, a partir das moléculas de água adsorvidas (equação 20), e podem oxidar diretamente a matéria

orgânica presente no meio (equação 21)^[92].



Óxidos não ativos são aqueles que não atuam diretamente sobre a degradação da matéria orgânica e sim, como semicondutores, degradando indiretamente a matéria orgânica a partir do radical hidroxila formado pela irradiação^[54], num processo de fotocatalise heterogênea.

1.2.4.1.4. Fotocatálise heterogênea

Em 1972, Fujishima e Honda documentaram a decomposição catalítica da molécula de água utilizando eletrodos de TiO_2 ^[93], fato que deu início à era dos semicondutores. Desde então, esse assunto tem atraído a atenção dos cientistas das mais diversas áreas, destacando mais recentemente as aplicações ambientais^[48].

Na fotocatalise heterogênea, reações e transformações moleculares são fotoinduzidas na superfície do catalisador. Existem vários fotocatalisadores documentados (ex. WO_3 , Fe_2O_3 e CdS), entretanto o de maior aplicação em estudos ambientais é o TiO_2 , principalmente na sua forma anatase^[48].

O processo eletrônico da fotocatalise inicia-se com a absorção de um fóton de energia, o que leva à formação de um estado ativado caracterizado pela geração de um par elétron/lacuna (equação 23). Para a formação desse estado, a absorção de energia pelo semicondutor deve ser suficiente para haver a promoção do elétron (e^-) situado na banda de valência, para a banda de condução^[94]. A diferença de energia existente entre as bandas de valência e de condução é conhecida como “*band gap*”. A falta do elétron promovido gera na banda de valência uma lacuna (h^+), como pode ser visto na figura 4.

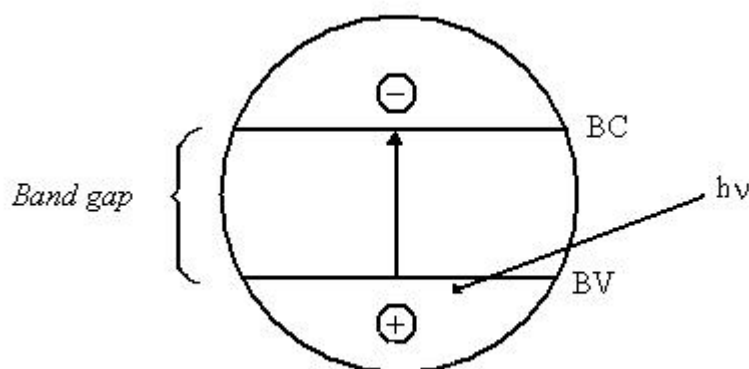


Figura 4. Esquema de fotoexcitação de um semicondutor

No estado excitado, o semicondutor possui sítios oxidantes e sítios redutores capazes de catalisar reações químicas. Os sítios oxidantes podem catalisar diretamente reações químicas de oxidação da matéria orgânica, levando à mineralização desses compostos (equação 24), ou indiretamente, promovendo a formação de radicais hidroxila a partir de moléculas de água previamente adsorvidas em sua superfície (equação 25)^[23,24].

Os sítios redutores, ricos em elétrons, reagem com oxigênio do meio produzindo ânions superóxidos. A adição de oxigênio (O₂) torna-se necessária para evitar a volta de elétrons para a banda de valência, também chamada de recombinação (equação 26)^[23].



Embora a degradação fotocatalítica de substratos orgânicos corresponda a um processo complexo, que envolve inúmeras etapas, admite-se que a adsorção prévia das moléculas orgânicas na superfície da partícula de semicondutor seja uma etapa

preliminar da maior importância. Para controlar a adsorção dessas moléculas no meio, vários fatores são relevantes, como a estrutura e o tamanho molecular, polaridade, pH, temperatura e agitação^[23].

Muitos autores relatam uma elevada capacidade de desinfecção do processo, graças à ação bactericida direta, mediada por lacunas, e indireta, mediada por radical hidroxila^[95].

2. OBJETIVOS

Uma vez que a complexidade e extrema variabilidade química do chorume dificultam a sua remediação por técnicas convencionais, o estudo de novas alternativas torna-se fundamental. Assim, o principal objetivo deste trabalho está representado pelo estudo da potencialidade de alguns processos oxidativos avançados, como alternativa complementar para a remediação de chorume de aterro sanitário.

Em função desse objetivo geral surgem os objetivos específicos, apresentados a seguir:

- Estudar algumas potencialidades de processos oxidativos avançados homogêneos (sistema UV-H₂O₂ e Fenton) em relação à remediação de percolado de aterro sanitário (chorume) previamente tratado por seqüência biológica convencional (lagoas anaeróbias seguidas de tratamento em lagoas facultativas).
- Avaliar a eficiência de remediação de sistemas integrados, constituídos por processos físico-químicos e oxidativos avançados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Amostras de chorume

As amostras de chorume foram coletadas no aterro da Cachimba, localizado no bairro de mesmo nome do município de Curitiba, mais precisamente no dreno de descarga da saída da lagoa facultativa, após o tratamento biológico. As amostras foram transportadas em frascos de polietileno e teflon, e armazenadas a uma temperatura entre 2 e 4 °C.

3.2. Reagentes

Peróxido de hidrogênio foi utilizado em concentração de 9 a 11% (m/m), cuja solução foi preparada a partir de uma solução estoque (58% m/m) fornecida pela Peróxidos do Brasil. Periodicamente, devido à fotodecomposição natural das soluções de peróxido de hidrogênio, a concentração foi determinada por titulação permanganométrica.

Nitrato férrico (Quimibrás, 98-101%), sulfato ferroso (ISO FAR, 99,0%), metavanadato de amônio (Aldrich, 99,9%), ácido sulfúrico (Nuclear, 98%), dicromato de potássio (Quimibrás, 99,9%), cromato de potássio (Merk, 99,5%), sulfato mercúrico (ISO FAR, 99,5%) e sulfato de prata (Quimibrás, 99,9%), todos de grau analítico, foram empregados sem tratamento prévio.

Oxigênio de grau comercial da empresa White Martins.

Outros reagentes de uso comum foram de grau analítico P. A.

3.3. Tratamento fotoquímico

O tratamento fotoquímico foi realizado em dois tipos de reatores:

- a. Reator fotoquímico clássico de 120 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água, agitação magnética e sistema de oxigenação. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o

bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (para irradiação na região do ultravioleta-visível) ou de vidro Pyrex (para irradiação com luz na região do visível, com comprimentos de onda maiores que 300 nm). O oxigênio foi continuamente borbulhado com vazão de aproximadamente 30 mL min⁻¹ (figura 5a).

- b.** Reator Umex[®] de 10 mL de capacidade, com alta eficiência fotônica, sem sistema de refrigeração e radiação ultravioleta interna ativada por microondas (figura 5b).

Em todos os casos, alíquotas foram coletadas em tempos convenientes, filtradas em membranas 0,44 µm, quando necessário, e submetidas à análise.

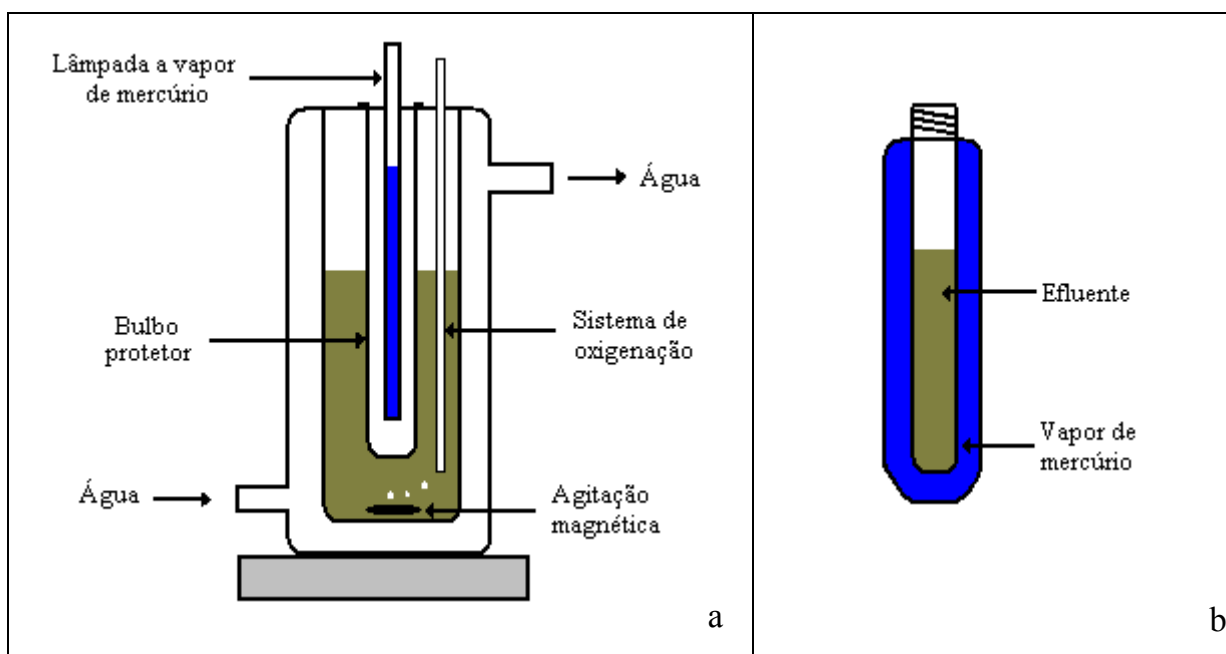


Figura 5. Reator fotoquímico clássico (a) e Reator Umex[®] (b)

3.4. Precipitação em meio ácido

A precipitação da fração de compostos hidrofóbicos, principalmente ácidos húmicos, foi efetuada em pH 1, de acordo com procedimentos descritos por Christensen e colaboradores^[96] e Nanny e Ratasuk^[97]. Esses procedimentos envolvem

precipitação em meio ácido, pH ajustado com ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e sob agitação magnética, seguida de separação da fração sólida por centrifugação e filtração em membrana de $0,44 \text{ }\mu\text{m}$. O desvio-padrão médio da determinação foi da ordem de 6,0%.

3.5. Precipitação de óxidos férricos

O processo de precipitação foi executado sob constante agitação, adicionando-se lentamente solução aquosa de nitrato férrico de concentração 10 g L^{-1} . Após 10 min de vigorosa agitação magnética, o sólido foi separado por filtração em membrana de $0,44 \text{ }\mu\text{m}$.

Nesse procedimento, adaptado de Tatsi e colaboradores^[98], não há necessidade de alcalinização do meio, uma vez que a alcalinidade natural das amostras de chorume induzem à precipitação de uma mistura de óxidos e hidróxidos férricos, de estequiometria desconhecida.

3.6. Controle analítico

3.6.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada de acordo com o Standard Methods (APHA), pelo procedimento de refluxo fechado (5220D) com determinação espectrofotométrica em 600 nm ^[99].

A calibração do método foi realizada entre 20 e 900 mg de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, utilizando-se padrões de biftalato de potássio. Desvios-padrão médios da ordem de 8% foram registrados.

3.6.2. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Medidas espectrofotométricas foram efetuadas na região do ultravioleta-visível (de 200 a 750 nm), em um espectrofotômetro SCINCO, modelo S-1100, usando-se

cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico.

Todas as amostras de chorume submetidas à análise foram diluídas com água na razão 1:3, de maneira a não ultrapassar o valor de absorbância de 2,0 unidades.

A área dos espectros foi integrada entre 200 e 750 nm, utilizando-se o programa Microcal Origin[®].

3.6.3. Peróxido de hidrogênio residual

A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi realizada através de metodologia adaptada de Oliveira e colaboradores^[100], baseada na reação entre o íon metavanadato (VO_3^-) e o peróxido de hidrogênio, com formação do íon complexo peroxovanadato (VO_3^+), que absorve em 446 nm.

A calibração foi efetuada com padrões de peróxido de hidrogênio, previamente padronizados por titulação permanganométrica. A faixa de trabalho foi definida entre 20 e 500 mg L^{-1} , com desvios-padrão característicos de 2,0%.

3.6.4. Cloretos

O teor de cloretos foi determinado pelo método titulométrico, baseado no método de Mohr adaptado do Standard Methods da APHA^[99] (4500- Cl^- B). Nesse método, o titulante, nitrato de prata (AgNO_3), precipita o cloreto presente na amostra, tendo como indicador uma solução de cromato de potássio (K_2CrO_4).

Os limites da determinação são 5,0 e 200 mg L^{-1} , com desvios-padrão médios da ordem de 2,0%.

3.6.5. Fluorescência

Espectros de fluorescência, nos modos emissão e sincronizado, foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência HITACHI, modelo 4500, utilizando-se cubetas de quartzo multifacetadas.

Para o espectro de emissão, o comprimento de onda de excitação foi fixado em 350 nm. Espectros em modo sincronizado foram medidos na região de 200 a 600 nm, seguindo a equação 27, onde λ é o comprimento de onda:

$$\lambda_{\text{emissão}} = \lambda_{\text{excitação}} + 18 \text{ nm} \qquad \text{equação 27}$$

3.6.6. Determinação de ferro

A determinação de ferro foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, através de um espectrofotômetro VARIAN, modelo AA55, e sistema de atomização por chama (ar/acetileno). As determinações foram feitas nas dependências do Instituto Politécnico Estadual. A calibração foi feita entre 2 e 10 mg L⁻¹, utilizando-se padrões de sulfato ferroso amoniacal. O desvio padrão observado foi inferior a 1,0%.

3.6.7. Fenóis totais

A determinação de compostos fenólicos foi fundamentada na reação de Folin Ciocalteu, adaptado do Standard Methods (APHA)^[99]. Compostos de caráter fenólico reagem com uma mistura de fosfomolibdato e fosfotungstato de amônio, o que leva à formação de um complexo de coloração azul intensa, com absorbância máxima em 700 nm. O desvio padrão-médio para a determinação de compostos fenólicos foi de 2,0%.

3.6.8. Análise térmica

Visando avaliar a quantidade de matéria orgânica adsorvida nos óxidos férricos precipitados, um procedimento termogravimétrico em escala macro foi realizado. Nesse procedimento, os sólidos foram recuperados por filtração em membrana,

secados em estufa a 105 °C por 2 h e finalmente calcinados em mufla a 550 °C por 2 h.

A diferença de massa registrada entre a secagem e a calcinação foi interpretada como matéria orgânica, previamente adsorvida no precipitado e posteriormente carbonizada no processo térmico. O desvio-padrão típico desta determinação foi da ordem de 5,0%.

3.6.9. Toxicidade

A toxicidade aguda foi avaliada por bioensaios, utilizando-se a bactéria *Escherichia coli* e o microcrustáceo *Artemia salina* como organismos teste.

Nos estudos envolvendo a bactéria *E. coli*, a toxicidade foi relacionada com a inibição do crescimento bacteriano, avaliado por turbidimetria. A medida da turbidez foi realizada por espectrofotometria, em comprimento de onda de 660 nm. Um controle de crescimento é realizado por um ensaio em branco, enquanto que um controle de inibição é realizado por um ensaio na presença de tetraciclina, padrão de toxicidade conhecida^[101].

Para o controle de toxicidade com *A. salina*, os estudos foram feitos em tubos de ensaio contendo soluções aquosas de sal marinho^[20]. Dez larvas foram utilizadas em todos os ensaios, as quais foram incubadas por 24 h, na presença e ausência do agente estressante. A toxicidade é correlacionada com a perda de mobilidade do crustáceo, sendo todos os ensaios realizados em triplicata. A determinação da dose letal foi calculada com base nos resultados obtidos em ensaios envolvendo três diluições diferentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das amostras de chorume

Foram realizadas quatro coletas de chorume no aterro da Cachimba, em 16 e 26 de abril e 17 de julho de 2002 e em 06 de março de 2003, obtendo-se amostras com as características físico-químicas apresentadas na tabela 3.

A variação observada nos parâmetros monitorados é devida principalmente a fatores climatoambientais, principalmente relacionados com o regime pluviométrico. Na semana anterior à primeira coleta, a pluviosidade foi maior que nas demais. Com uma maior quantidade de chuvas, o tempo de permanência do chorume na lagoa facultativa de tratamento biológico é menor do que em dias de regime pluviométrico normal^[102]. Isso faz com que a eficiência do tratamento biológico, normalmente baixa, passe a ser drasticamente reduzida. Os dez dias intermediários entre as coletas 1 e 2 foram caracterizados por um período de seca, refletindo a baixa DQO do sistema em relação às outras medidas.

Constatou-se também que o chorume oriundo do aterro sanitário da Cachimba já está em fase metanogênica de decomposição, o que pode ser verificado pelo elevado pH e baixa DQO. De fato, o tempo de vida do aterro é de cerca de 15 anos.

Tabela 3. Caracterização físico-química das amostras de chorume em diferentes coletas

Coleta	Data	DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	pH
1	16/04/2002	5448	7,5
2	26/04/2002	3260	7,3
3	17/07/2002	4778	7,9
4	06/03/2003	4018	8,6

Para evitar os problemas de variação composicional, os trabalhos foram desenvolvidos com uma amostra resultante da mistura das quatro coletas realizadas.

Os parâmetros deste chorume, apresentados na tabela 4, são os valores utilizados como referência em todos os processos ensaiados.

Entre as características mais marcantes no chorume pode-se citar o seu elevado poder de tamponamento, o que pode ser observado pela comparação entre as tabelas 3 e 4. O chorume de composição média apresentou o pH na faixa de 8,6, que foi o observado pela última coleta, provavelmente um entre os vários valores de tampão exibidos pelo chorume.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos e toxicológicos para amostras de trabalho de chorume.

Parâmetro	Valor
DQO	4500 mg de O ₂ L ⁻¹
pH	8,6
Ferro	9,6 mg L ⁻¹
Cloretos	270,8 mg L ⁻¹
Fração precipitada ácida	3000 mg L ⁻¹
Toxicidade (<i>E. coli</i>)	25% de inibição
Toxicidade (<i>A. salina</i>)	Não observada

4.2. Tratamento fotoquímico por processos isolados

4.2.1. Sistema UV/H₂O₂

Preliminarmente, as principais variáveis envolvidas no processo foram otimizadas utilizando-se um planejamento fatorial 2² com ponto central^[103]. Os parâmetros avaliados foram a concentração de peróxido de hidrogênio e o pH da amostra, cujos níveis e resultados são apresentado na tabela 5. O tempo total de tratamento foi estabelecido em apenas 60 s, visto que o reator usado (UMEX[®]) apresenta elevada eficiência fotônica e carece de sistema de resfriamento.

Tabela 5. Planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para otimização do sistema fotoquímico UV/H₂O₂ (Chorume: 7,0 mL; tempo de reação: 60 s; monitoramento: redução da área espectral)

Variável		Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH		6,0	8,0	10,0
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)		200	350	500
Ensaio	pH	H ₂ O ₂	% Degradação	
1	-	-	38	
2	+	-	36	
3	-	+	43	
4	+	+	47	
5	0	0	37	

Efeitos de primeira ordem: pH = 1,0% +/-2; [H₂O₂] = 8,0% +/-2;

Efeitos de segunda ordem: pHx[H₂O₂] = 3,0% +/-2.

Calculando-se os efeitos, para o planejamento fatorial efetuado, de maneira tradicional^[103] obtêm-se os valores apresentados na tabela 5, que indicam um efeito insignificante da variação do pH e um efeito positivo da concentração de oxidante. Isto é, aumentando a concentração do oxidante (do nível - para o nível +) o processo de degradação é favorecido, em média, 8 pontos percentuais.

Em função desses resultados preliminares, fez-se um segundo planejamento fatorial, mantendo-se os níveis do pH e avançando-se na direção de maiores concentrações de H₂O₂, conforme mostrado na tabela 6. Dessa vez o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio foi negativo, o que representa uma diminuição média de 8,5 pontos percentuais na resposta monitorada, quando o sistema passa a utilizar maiores concentrações do oxidante.

Para melhor visualização das tendências apresentadas pelo sistema, os resultados dos planejamentos são apresentados na forma de diagramas de interpretação geométrica na figura 6.

Tabela 6. Segundo planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para otimização do sistema fotoquímico UV/ H_2O_2 (Chorume: 7,0 mL; tempo de reação: 60 s; monitoramento: redução da área espectral)

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH	6,0	8,0	10,0
H_2O_2 (mg L ⁻¹)	500	600	700
Ensaio	pH	H_2O_2	% Degradação
1	-	-	43
2	+	-	47
3	-	+	34
4	+	+	39
5	0	0	42

Efeitos de primeira ordem: pH = 4,5% +/-2; [H_2O_2] = -8,5% +/-2;

Efeitos de segunda ordem: pHx[H_2O_2] = -0,5% +/-2.

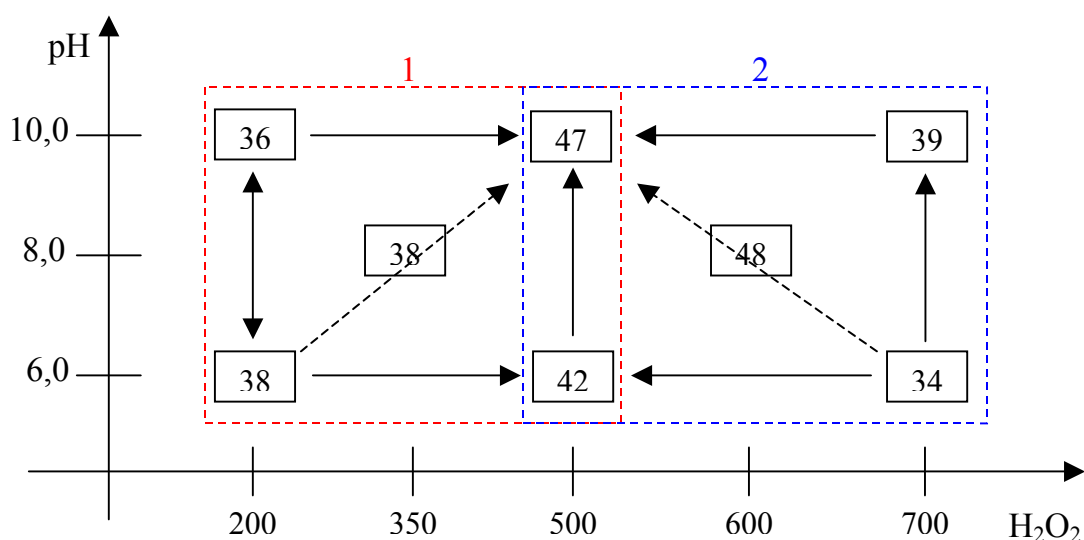
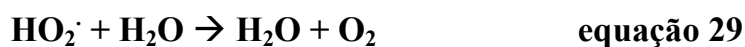


Figura 6. Interpretação geométrica dos planejamentos fatoriais realizados

Os resultados mostrados pelo segundo planejamento fatorial, especificamente o que diz respeito à diminuição da eficiência do processo com o aumento da concentração de peróxido, podem ser explicados pelo caráter seqüestrante (*scavenger*) de radicais hidroxila (equações 28 e 29) apresentado pelo peróxido e ainda pelo processo de recombinação de radicais, quando gerados em excesso (equação 30).

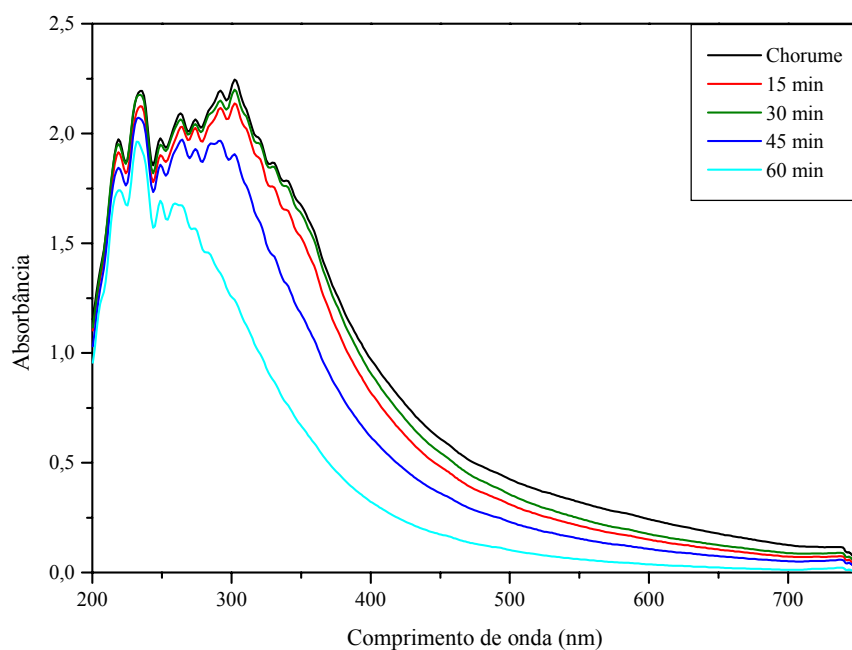


O planejamento fatorial indica que as melhores condições de degradação estão representadas por pH 10 e concentração de peróxido de hidrogênio de 500 mg L⁻¹. As condições do ponto central do segundo planejamento fatorial apresentaram resultados semelhantes (figura 6). Devido a essa constatação, evitando que sejam feitas mudanças drásticas no pH natural do chorume, estudos cinéticos foram conduzidos em pH: 8,0 e [H₂O₂]: 600 mg L⁻¹.

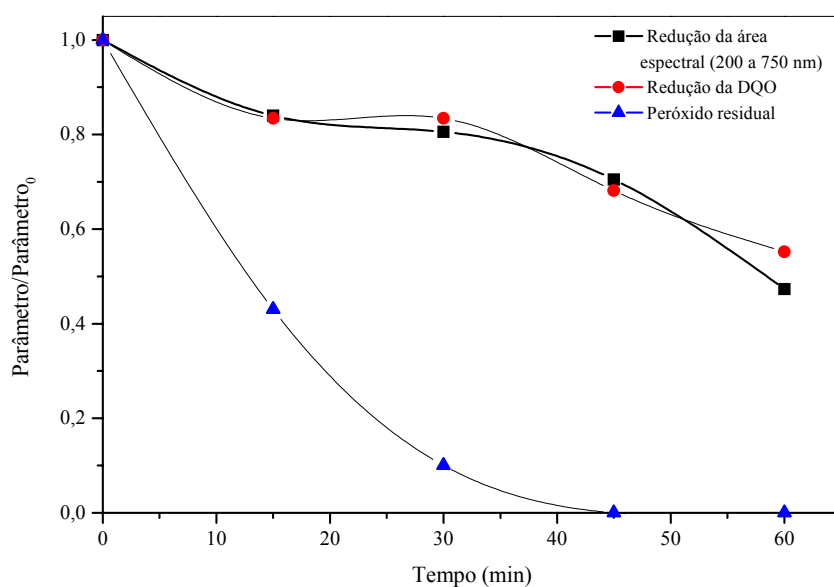
Posteriormente, estudos cinéticos de degradação foram efetuados nas condições previamente otimizadas, utilizando-se um reator fotoquímico convencional de 120 mL de capacidade, com 100 mL de chorume. Os resultados (figura 7) indicam que tratamentos de 60 minutos permitem uma significativa diminuição nos sinais espectroscópicos da região do visível, com redução da absorbância máxima na região acima de 400 nm a valores inferiores a 0,5 (antes do tratamento esta absorbância estava acima de 1,0), o que implica uma eficiente remoção da cor. Entretanto, a região do ultravioleta mantém elevados valores de absorbância, o que indica, por exemplo, baixa eficiência na degradação de substratos aromáticos.

A área espectral evolui de maneira muito similar à DQO, observando-se redução da ordem de 50% nos maiores tempos praticados. Esses resultados indicam uma eficiência global limitada, provavelmente por conta do rápido consumo de peróxido de hidrogênio.

Uma vez que o sistema UV/H₂O₂ é reconhecidamente eficiente para degradar inúmeros substratos orgânicos, inclusive aqueles reconhecidamente recalcitrantes, como fenol^[23], corantes^[90,104] e acetona^[105], os resultados obtidos para o sistema permitem classificar a matriz de chorume como sendo altamente resistente aos processos oxidativos avançados, principalmente em função das características mostradas a seguir:



a



b

Figura 7. (a) Seqüência de espectros de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para o chorume tratado pelo sistema UV/H₂O₂. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 600 mg L⁻¹, pH: 8,0, O₂: 30 mL min⁻¹

- Elevada carga orgânica (DQO média de 4500 mg de O₂ L⁻¹).
- Elevada concentração de espécies químicas contendo núcleos aromáticos condensados (ex.: substâncias húmicas), as quais absorvem intensamente a radiação fornecida (ultravioleta e visível) diminuindo o rendimento quântico do processo de formação de radicais hidroxila^[16,18].
- Elevada concentração de espécies seqüestrantes de radicais hidroxila (ex.: CO₃²⁻ e PO₄³⁻), as quais tendem a formar ânions radicais (equação 31) que diminuem a eficiência do tratamento fotoquímico^[52,106].



- Caráter tensoativo das substâncias húmicas, as quais, quando acima da sua concentração micelar crítica, induzem à formação de espumas que desfavorecem o processo proposto^[17].

4.2.1.2. Sistemas Fenton

Em função do importante papel desempenhado pelo oxigênio molecular nos processos Fenton^[107,108], os estudos preliminares de otimização foram conduzidos diretamente em um reator convencional, de 120 mL de capacidade.

As concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio foram otimizadas por planejamento fatorial (tabela 7), utilizando-se como resposta a redução da área espectral (registrada entre de 200 a 750 nm), em tempos de reação de 30 minutos. O pH não foi incluído neste estudo, devido a de três fatores de importância: i. a reação de Fenton deve ser processada em pH ácido, de maneira a se evitar a precipitação de óxidos férricos; ii. é universalmente aceito que as formas químicas em que o ferro se encontra quando os valores de pH estão próximos de 4 favorecem o processo em

questão; iii. diminuir o pH das amostras de chorume a valores inferiores a 4 é bastante difícil em função de efeitos tamponantes que são característicos da matriz.

Por esses motivos, todos os ensaios foram realizados em pH 4.

Tabela 7. Planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para otimização do sistema Fenton (Chorume: 100 mL; tempo de reação: 30 min; monitoramento: redução da área espectral)

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	5,0	10,0	15,0
H_2O_2 (mg L ⁻¹)	400	500	600
Ensaio	Fe^{2+}	H_2O_2	% Degradação
1	-	-	32
2	+	-	25
3	-	+	36
4	+	+	31
5	0	0	33

Efeitos de primeira ordem: $\text{Fe}^{2+} = -6\% \pm 2$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5\% \pm 2$;

Efeitos de segunda ordem: $\text{Fe}^{2+} \times [\text{H}_2\text{O}_2] = 1\% \pm 2$.

Os resultados preliminares obtidos no estudo de otimização indicam um efeito negativo da concentração do ferro e um efeito positivo da concentração de peróxido de hidrogênio, o que define o experimento 3 como a melhor condição para degradação da matriz em estudo. Observa-se também que as variáveis concentração de ferro e de H_2O_2 tem uma correlação baixa, pois os efeitos de segunda ordem são desprezíveis.

A indicação do ponto 3 como melhor condição experimental (ver figura 8) está de acordo com a teoria, visto que o excesso de ferro costuma diminuir a eficiência do processo, em razão da captura de radicais hidroxila (íons ferrosos atuam com *scavengers* de radicais). Nota-se também que o excesso de ferro pode resultar na formação de complexos ferro-peróxidos, que levam à formação de radicais hidroperoxila, de reatividade menor que o radical hidroxila^[50].

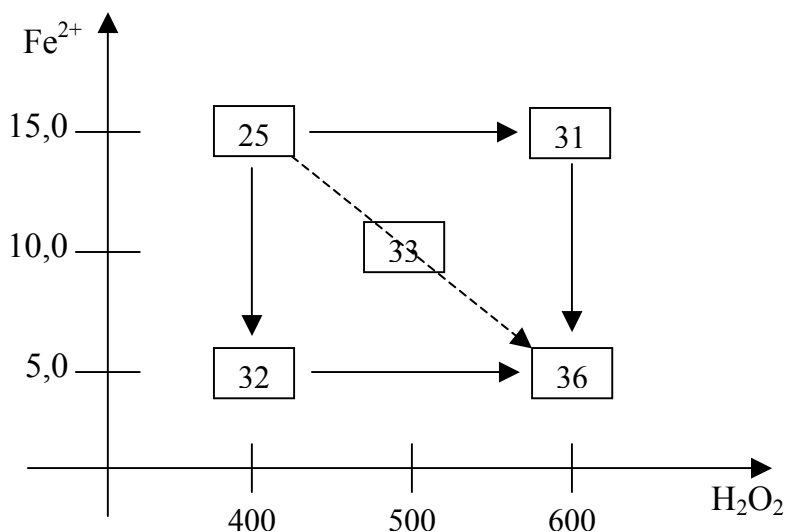
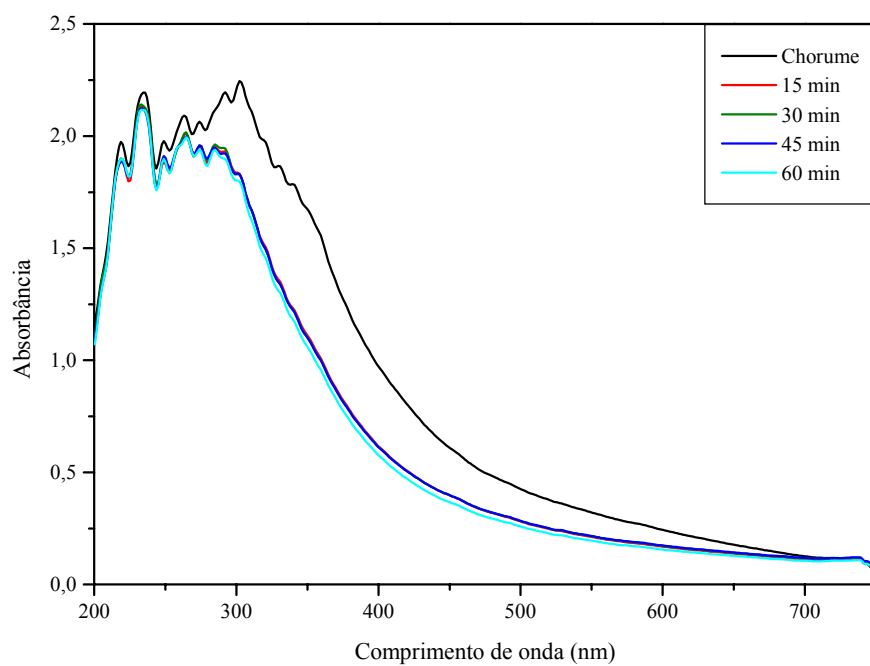


Figura 8. Representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 , com ponto central, para otimização do sistema Fenton

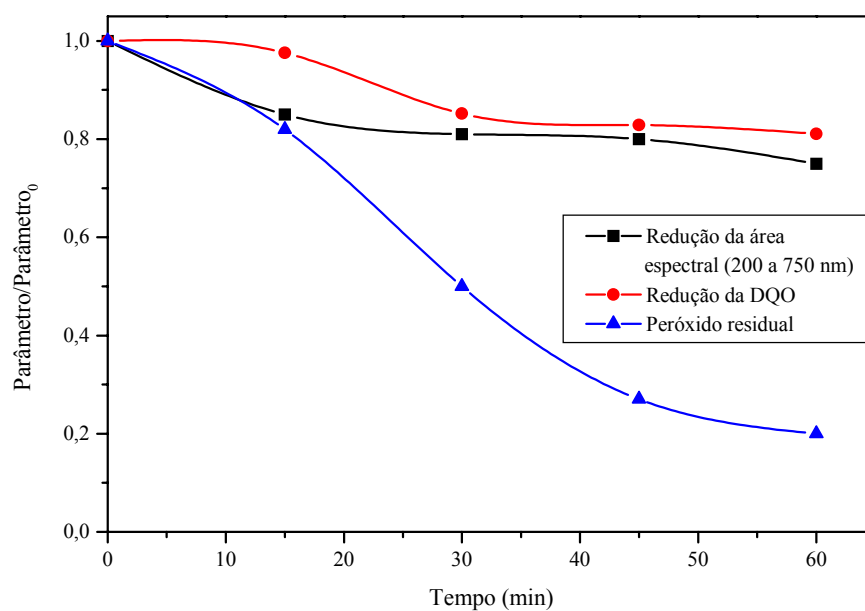
Trabalhando nas condições previamente otimizadas, o estudo cinético de degradação foi realizado nas diversas formas em que o processo Fenton pode ser aplicado. Isto é, na ausência de qualquer fonte de irradiação e sob irradiação com luz ambiente difusa, radiação visível e ultravioleta.

Nos processos Fenton não irradiados e assistidos por luz ambiente difusa (figuras 9 e 10), poucas diferenças foram observadas. Para ambos, reduções de DQO da ordem de 20% foram registradas, em tempos de reação de 60 minutos. Entretanto, o maior consumo de peróxido de hidrogênio no sistema assistido por luz ambiente difusa sugere uma atividade mais acentuada.

É necessário destacar que a estabilização observada no processo Fenton, a partir de 15 minutos de reação, pode sugerir o esgotamento dos íons ferrosos. Na ausência de radiação, íons férricos se acumulam, cessando a atividade da reação.

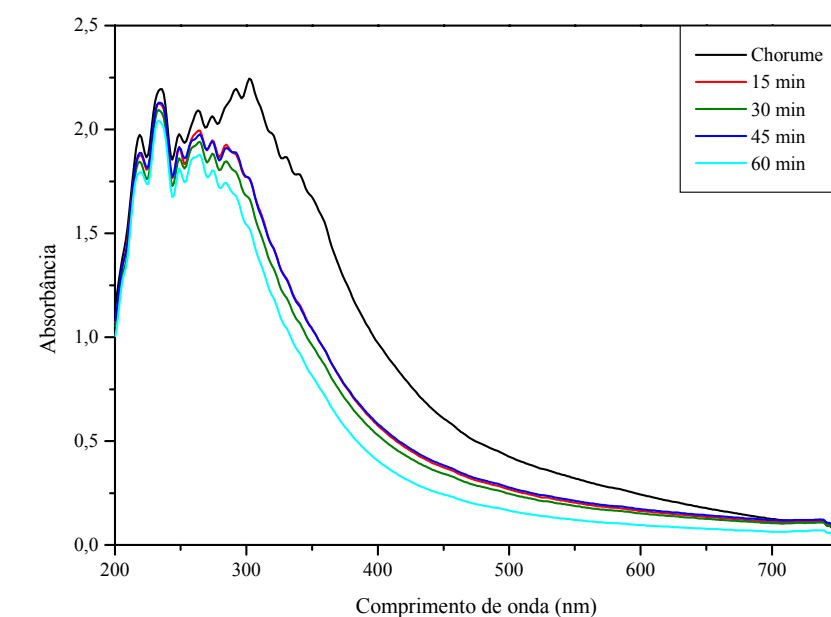


a

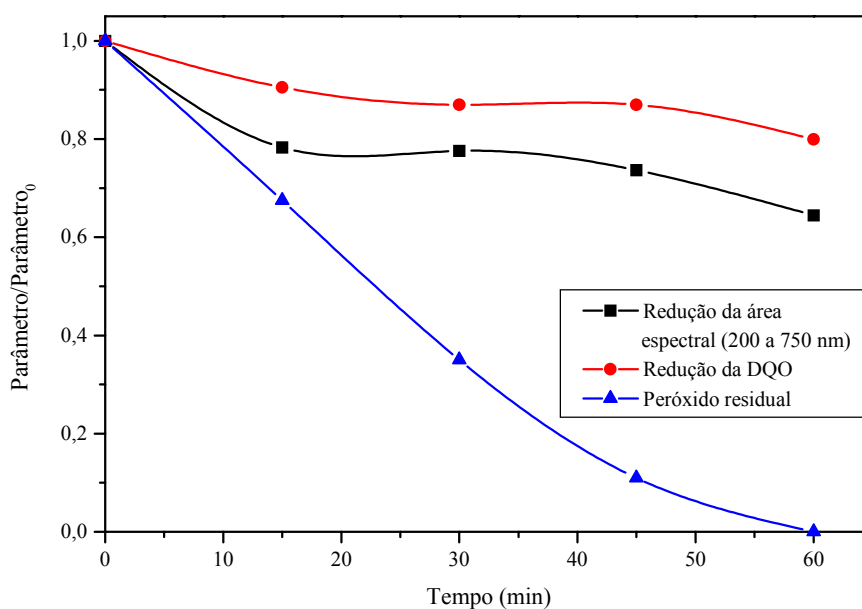


b

Figura 9. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para processo Fenton não-irradiado. Chorume: 100 mL, H_2O_2 : 600 mg L^{-1} , Fe^{2+} : $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH: 4,0, O_2 : 30 mL min^{-1}



a



b

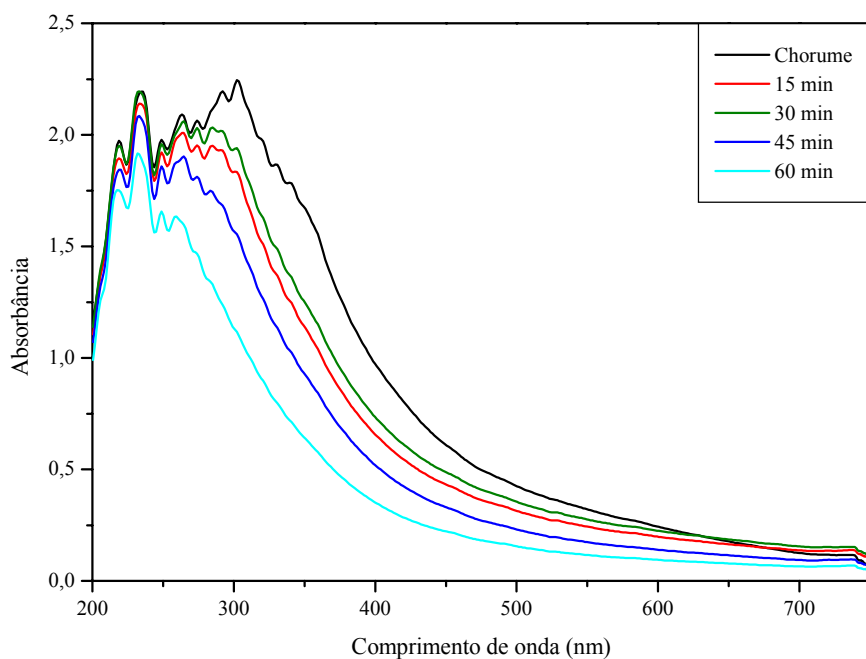
Figura 10. (a) Espectro de absorção na região ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para sistema Fenton irradiado com luz ambiente difusa. Chorume: 100 mL, H_2O_2 : 600 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 5,0 mg L^{-1} ; pH: 4,0, O_2 : 30 mL min^{-1}

Sistemas Fenton assistidos por radiação visível e ultravioleta permitem a obtenção de resultados muito superiores, sendo ambos equivalentes na degradação do chorume (figuras 11 e 12). Em geral, remoções de DQO da ordem de 40% foram observadas em tratamentos de 60 minutos. A elevada eficiência dos sistemas irradiados é devida à fotorredução dos íons férricos a ferrosos, o que permite fechar um ciclo catalítico com formação de dois mols de radical hidroxila por mol de peróxido inicialmente decomposto.

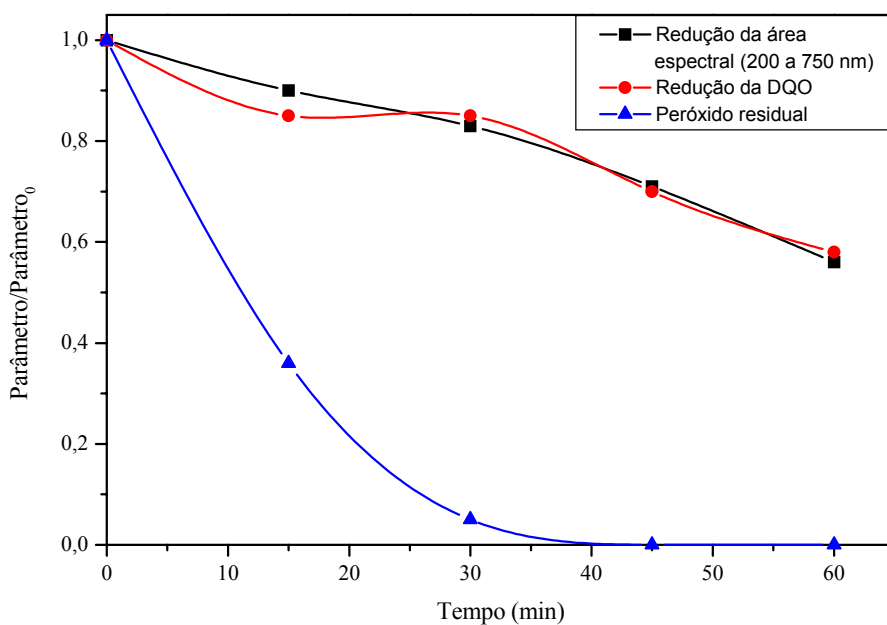
Entre os processos Fenton avaliados, o sistema irradiado com luz visível merece especial destaque, já que os resultados são comparáveis com os obtidos no sistema que opera com radiação ultravioleta, porém com a simplicidade que o sistema permite. Dentro desse contexto, observa-se a possibilidade de se trabalhar com reatores de vidro, o que favorece significativamente a construção de unidades de maior porte.

Os resultados também mostram que o peróxido de hidrogênio é rapidamente consumido nos primeiros 30 minutos de reação. Levando-se em consideração que a reação de Fenton é dependente da presença de ferro e peróxido de hidrogênio e que a presença de ferro é garantida pelo sistema de catálise cíclica, enquanto a concentração do oxidante é insignificante a partir de 45 minutos de reação, a necessidade de estudar o efeito de uma segunda adição de peróxido é bastante evidente.

Para isso, ensaios adicionais foram realizados, utilizando-se apenas o processo Fenton irradiado com luz visível e adicionando-se uma segunda carga de peróxido de igual concentração, no tempo de 60 minutos. O sistema de adição sucessiva de peróxido de hidrogênio apresentou uma excelente redução da cor da matriz (absorção na região do visível), persistindo ainda alguns compostos que absorvem na região do ultravioleta (figura 13 a). A área espectral teve uma redução de cerca de 70% e a DQO atingiu valores de 60%. Mesmo após adições sucessivas de peróxido, ao final do processo a concentração desse reagente é zero, como pode ser observado na figura 13 b.

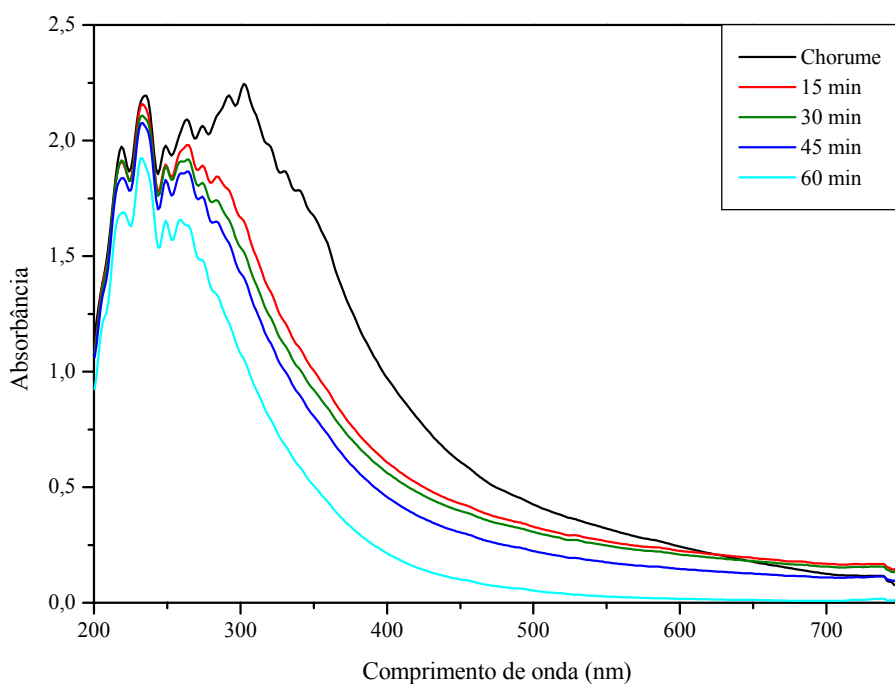


a

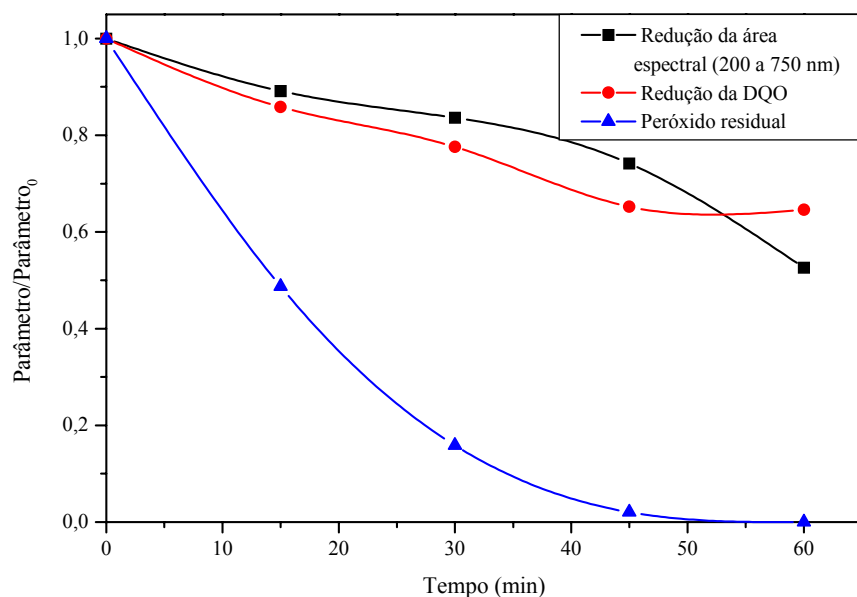


b

Figura 11. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido de hidrogênio residual para sistema foto-Fenton irradiado com luz UV-visível. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 600 mg L⁻¹, Fe²⁺: 5,0 mg L⁻¹; pH: 4,0, O₂: 30 mL min⁻¹

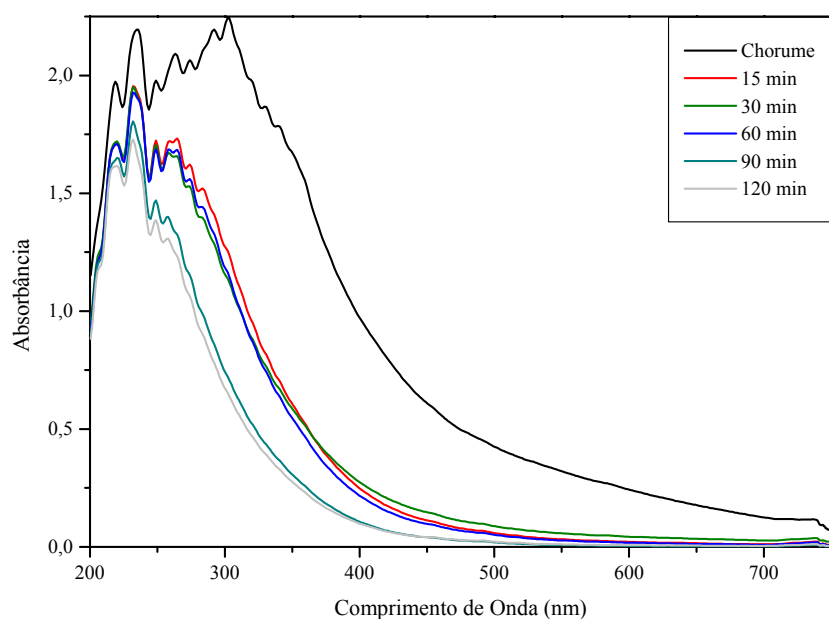


a

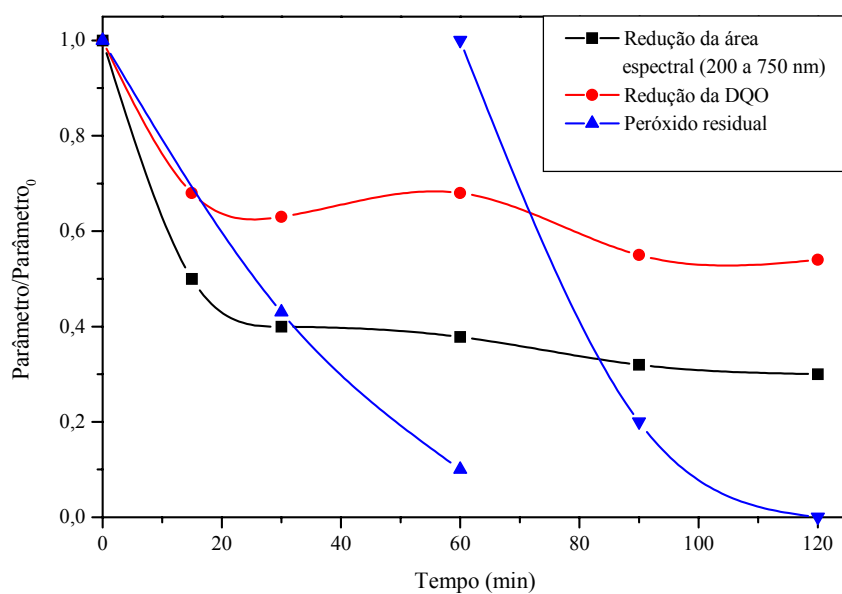


b

Figura 12. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido de hidrogênio residual para sistema foto-Fenton irradiado com luz visível ($\lambda > 300$ nm). Chorume: 100 mL, H_2O_2 : 600 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 5,0 mg L^{-1} ; pH: 4,0, O_2 : 30 mL min^{-1}



a



b

Figura 13. (a) Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para sistema foto-Fenton, com duas adições de peróxido de hidrogênio. Chorume: 100 mL, H_2O_2 : 600 mg L^{-1} , Fe^{2+} : 5,0 mg L^{-1} ; pH: 4,0, O_2 : 30 mL min^{-1}

4.2.2. Processos combinados

4.2.2.1. Precipitação em meio ácido seguida de tratamento fotoquímico

Embora a extrema complexidade e variabilidade da matriz em estudo dificultem bastante a caracterização química, sabe-se que grandes quantidades de substâncias húmicas e fúlvicas são encontradas no chorume.

Atualmente não existe um consenso em relação à estrutura espacial das substâncias húmicas, mas admite-se que elas possam ser formadas de anéis aromáticos ligados entre si, condensados e/ou isolados. Devido à sua capacidade de complexação e polaridade, os modelos propõem que estes ácidos apresentem grupamentos hidroxilados e carboxilados em maior quantidade do que nitrogenados e sulfonados.

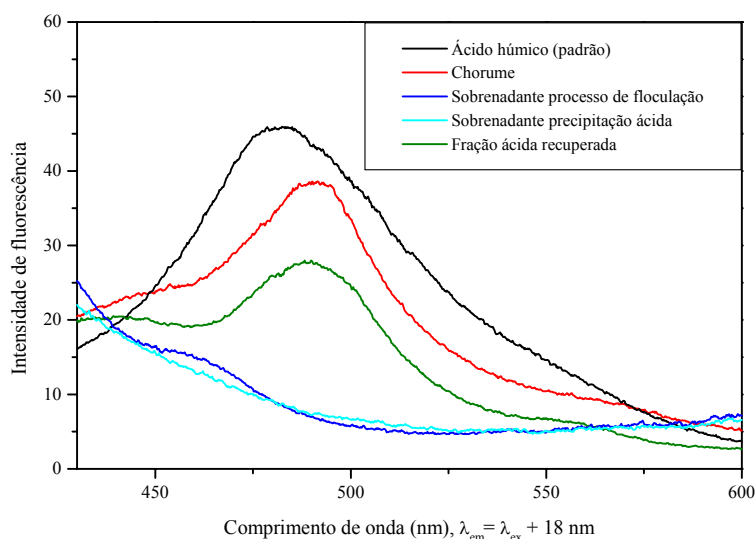
Já existem metodologias reconhecidas para extração de substâncias húmicas e fúlvicas a partir do chorume. Essas metodologias fundamentam-se na diferença de solubilidade em função do pH e também em função do tamanho molecular^[96,97].

Neste trabalho, adaptou-se a técnica descrita por Christensen e colaboradores^[96] e por Nanny e Ratasuk^[97], em que o pH é levado a valores próximos de 1, por adição de ácido sulfúrico. Nessas condições os ácidos húmicos se precipitam devido à protonação de grupos carboxilados, o que diminui a sua solubilidade no meio.

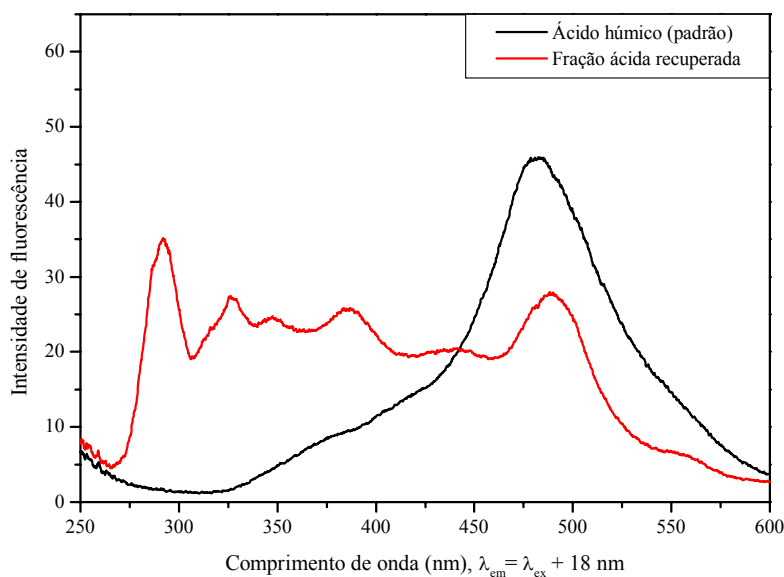
A eficiência do processo de extração de substâncias húmicas foi verificada por espectroscopia de fluorescência, em modo sincronizado, para as diferentes técnicas utilizadas neste trabalho. Isto é, precipitação em meio ácido e floculação com óxi-hidróxidos férricos (figura 14 a). A redissolução dessas substâncias húmicas em meio alcalino (pH ~ 10,0) permite a determinação de funções ou classes químicas, de acordo com o apresentado na figura 14 b e tabela 8.

A precipitação em meio ácido permitiu suprimir de maneira quase completa o máximo de emissão registrado em comprimento de onda análogo ao apresentado por um padrão de ácido húmico, sinal que foi recuperado quando a fração sólida foi redissolvida. Outros sinais parecem corresponder a naftaleno, carboidratos e compostos policíclicos. De acordo com referências sumarizadas na tabela 8, este sinal deve ser cuidadosamente elevado devido à complexidade da matriz em estudo, sendo

apenas um indicativo das prováveis contribuições de compostos orgânicos presentes no chorume. Além de permitir a remoção de grande parte dos materiais húmicos, o processo possibilitou significativa redução da cor e remoção de DQO na faixa de 14%.



a



b

Figura 14. (a) Espectro de fluorescência para o chorume floculado com óxido férrico e precipitado em meio ácido, comparado à substância húmica padrão; (b) fluorescência para a fração redissolvida em meio alcalino.

Em virtude deste resultado, pode-se concluir, adicionalmente, que as substâncias húmicas contribuem pouco para a DQO do sistema (14% como pode ser verificado pela precipitação), talvez pela elevada complexidade molecular.

Tabela 8. Emissões máximas para a fração precipitada em meio ácido recuperada

Comprimento de onda de emissão máximo (nm)	Substância mais provável	Referência
292	Aminoácidos aromáticos e compostos voláteis de cadeia alifática altamente conjugada	109
328	Naftaleno e seus derivados	109
347	Compostos policíclicos aromáticos	109
386	Carboidratos	110
481	Ácidos húmicos	*

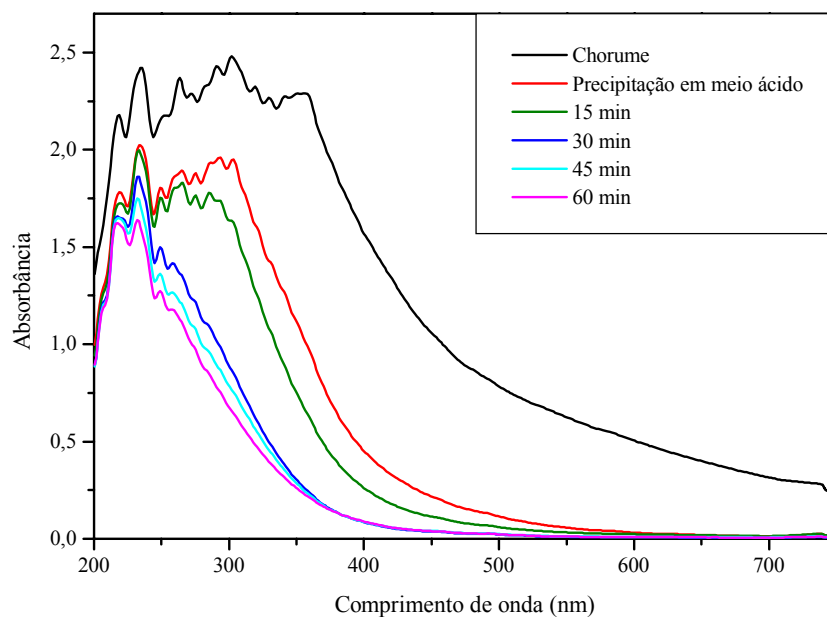
* - Por comparação com o padrão da Aldrich

Após sofrer a precipitação, o sobrenadante foi tratado por processos oxidativos homogêneos, entre eles o sistema UV/H₂O₂, sistema Fenton não-irradiação e foto-Fenton assistido por radiação ultravioleta-visível.

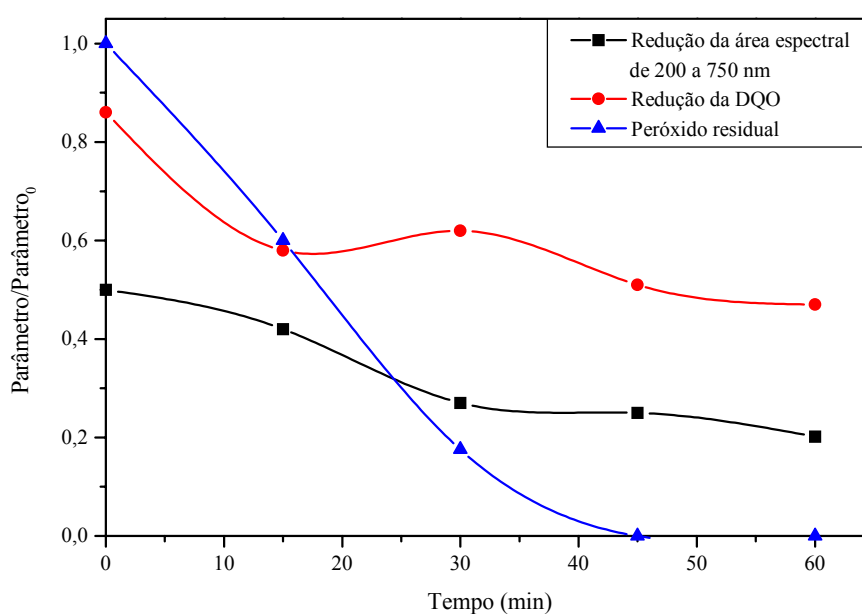
4.2.2.1.1. Precipitação em meio ácido/UV/H₂O₂

Estudos preliminares de degradação da fração líquida resultante do processo de precipitação ácida foram realizados em reator fotoquímico tradicional, utilizando-se 100 mL de chorume. As condições experimentais do ensaio de degradação foram: pH: 1,0 (condição imposta pelo meio precipitante), concentração de H₂O₂: 1000 mg L⁻¹, vazão de oxigênio: 30 mL min⁻¹.

Nessas condições, a DQO e a área espectral atingiram reduções máximas da ordem de 40 e 70% respectivamente, em 60 minutos de tratamento, tendo como referência as características do chorume antes da precipitação (figura 15).



a



b

Figura 15. (a) Absorbâncias na região ultravioleta-visível; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para o chorume tratado pelo sistema combinado físico-químico/UV/H₂O₂. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 1000 mg L⁻¹, pH: 1,0, O₂: 30 mL min⁻¹

Esses resultados não são significativamente melhores que os obtidos por aplicação direta do processo fotoquímico (ver figura 7), provavelmente em função do rápido consumo de peróxido, que é praticamente ausente após 30 minutos de tratamento. A partir desse momento, diferenças pouco significativas foram observadas.

Devido ao fato de serem observadas mudanças pouco significativas após o consumo total de H_2O_2 , estudos envolvendo maiores concentrações iniciais do oxidante foram realizados, obtendo-se os resultados apresentados na tabela 9. Observa-se que, aumentando-se a concentração em até 50%, o ganho em termos de redução da área espectral é pouco significativo (um ganho de apenas 9 pontos percentuais). Assim, um sistema de adição contínua foi ensaiado, de acordo com a seqüência apresentada na tabela 10, mantendo-se a concentração total em torno de 1500 mg L^{-1} .

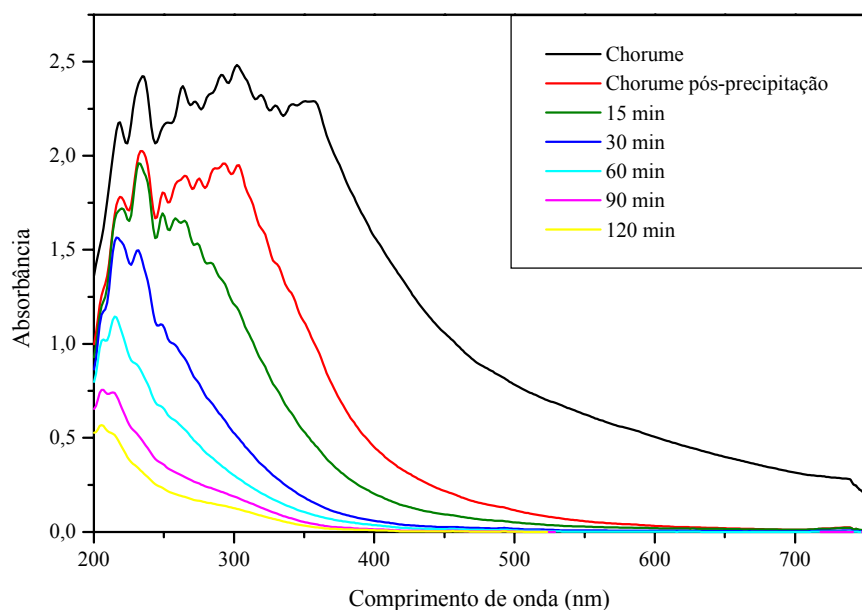
Realizando-se cinéticas mais demoradas (120 minutos), verificou-se a melhor eficiência do sistema que opera com uma concentração inicial elevada (1000 mg L^{-1}), seguida de três adições sucessivas de 200 mg L^{-1} . Nestas últimas condições, a redução de DQO e área espectral atingem valores de 75 e 97%, respectivamente (figura 16).

Tabela 9. Estudo preliminar do aumento da quantidade de H_2O_2 no meio

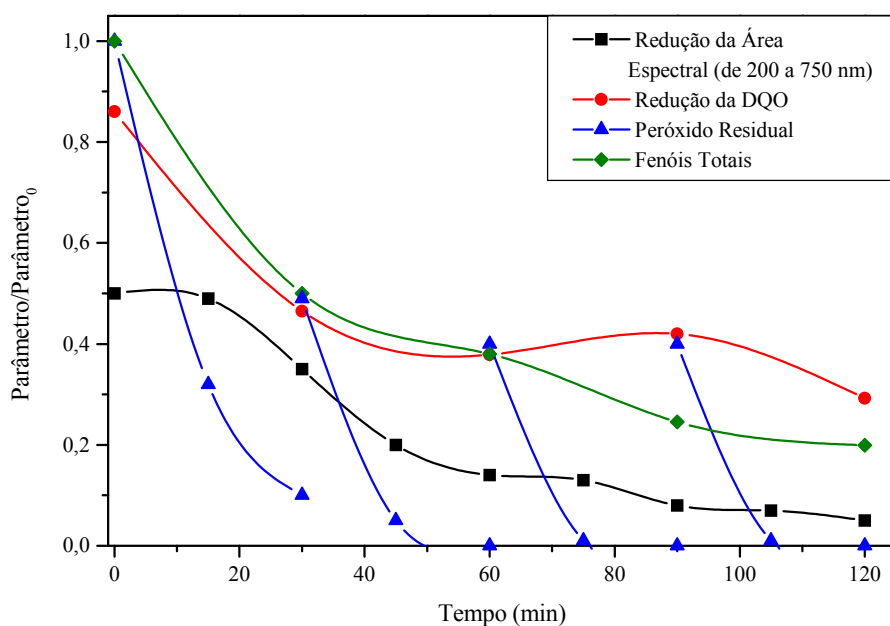
$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	Redução da área espectral (60 min)
1000	75%
1250	82%
1500	86%

Tabela 10. Resultados do estudo preliminar do sistema de adição contínua para o processo UV/ H_2O_2 , em tempos de 120 min.

Esquema de adição	Redução		
	DQO	Área	H_2O_2
3 vezes de 500 mg L^{-1} (0, 40 e 80 min)	50%	95%	100%
5 vezes de 300 mg L^{-1} (0,20, 40, 60 e 80 min)	63%	93%	100%
8 vezes de 200 mg L^{-1} (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 min)	67%	88%	100%
1000 mg L^{-1} iniciais + 2 vezes de 300 mg L^{-1} (40 e 80 min)	71%	96%	100%
1000 mg L^{-1} iniciais+3 vezes de 200 mg L^{-1} (30, 60 e 90 min)	75%	97%	100%



a



b

Figura 16. (a) Espectro de absorção; (b) redução da DQO, área espectral, fenóis totais e peróxido de hidrogênio residual para o chorume tratado pelo processo combinado físico-químico/UV/H₂O₂, com adição contínua de peróxido. Chorume: 100 mL, pH: 1,0, O₂: 30 mL min⁻¹

É interessante salientar que, embora exista após o tratamento um teor de DQO residual de cerca de 25%, o caráter aromático da matriz é praticamente inexistente (figura 16 a). Dessa forma, os resíduos que se acumulam devem corresponder a estruturas mais simples, tipicamente ácidos carboxílicos.

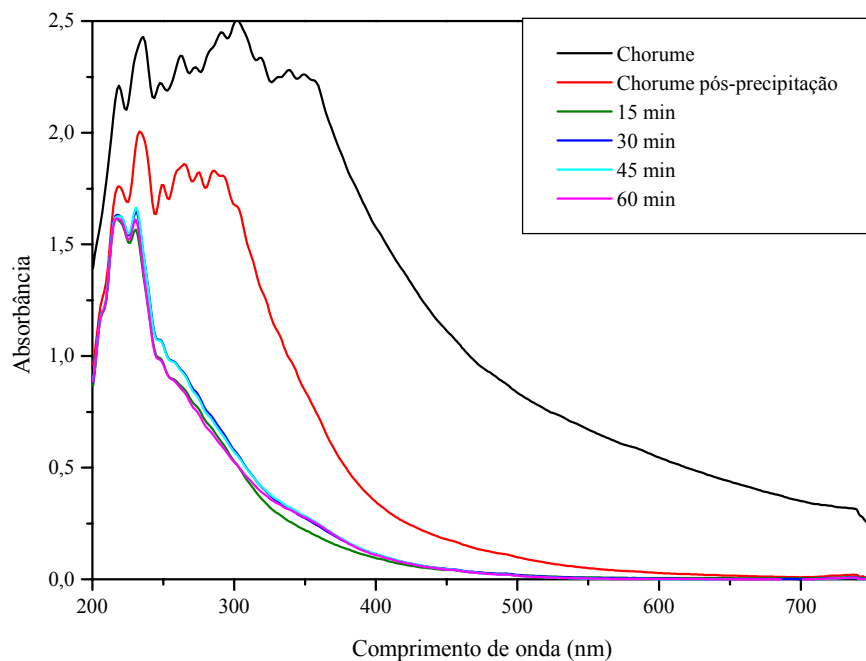
4.2.2.1.2. Precipitação em meio ácido/Fenton e foto-Fenton

Uma das importantes condições para aplicação de sistemas Fenton é a necessidade de baixos valores de pH, para evitar a precipitação do ferro na forma de hidróxidos insolúveis. Porém, estudos publicados mostram que o pH ideal para o sistema é próximo de 4,0, devido à forma em que as espécies iônicas de ferro se encontram em solução. Em pH próximo a 1,0, prevê-se que o ferro esteja na forma de complexos hexaaquoferro II $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, enquanto em pH próximo de 4,0 a forma predominante seja tetratetraquodihidróxoferro II $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, que é uma espécie mais ativa fotoquimicamente^[50].

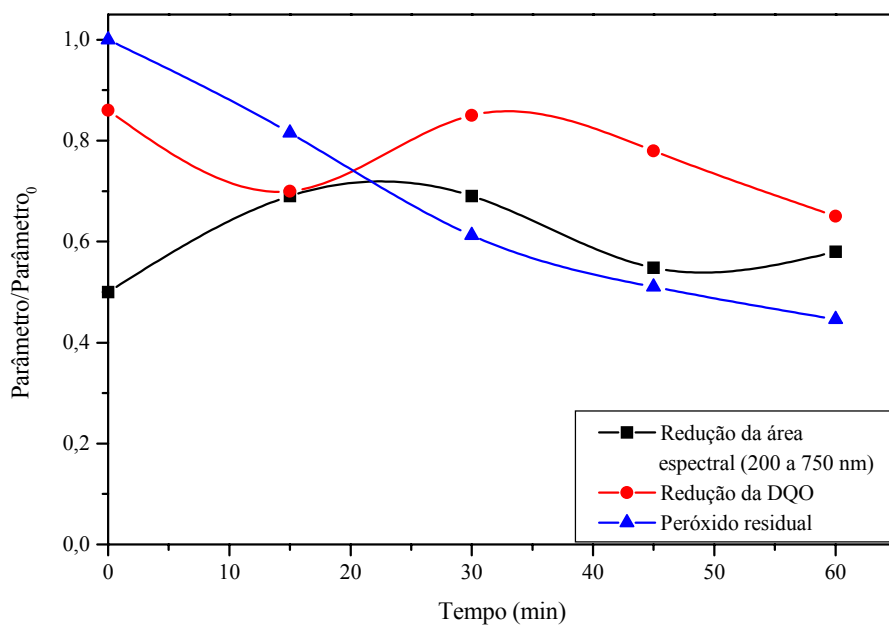
Mesmo ante estes argumentos, o processo Fenton foi aplicado em pH 1, devido às características tamponantes da amostra dificultarem bastante o ajuste de pH em valores diferentes desse. As condições de trabalho foram as escolhidas pela otimização preliminar já efetuada. Isto é, concentração de Fe^{2+} de 5 mg L^{-1} e concentração de peróxido de hidrogênio de 600 mg L^{-1} . Os estudos foram realizados em reator clássico do tipo batelada, utilizando-se 100 mL de percolado e vazão de oxigênio de 30 mL min^{-1} .

Nestas condições, o tratamento de 60 minutos permitiu a redução da área espectral em 43% e remoção de DQO da ordem de 30%. Como é comum nos sistemas Fenton, o peróxido de hidrogênio foi consumido lentamente, permanecendo um teor residual de 40% nos tempos máximos praticados (figura 17).

As mesmas condições foram utilizadas nos estudos envolvendo o processo foto-Fenton assistido por luz visível (figura 18). Nesse sistema os resultados não foram satisfatórias, observando-se reduções de DQO e área espectral da ordem de 36 e 57%, respectivamente.

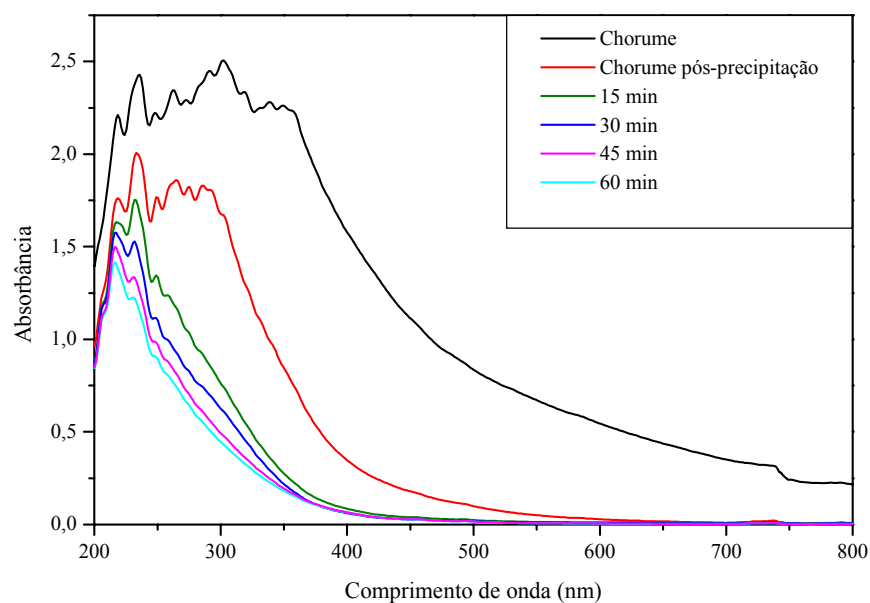


a

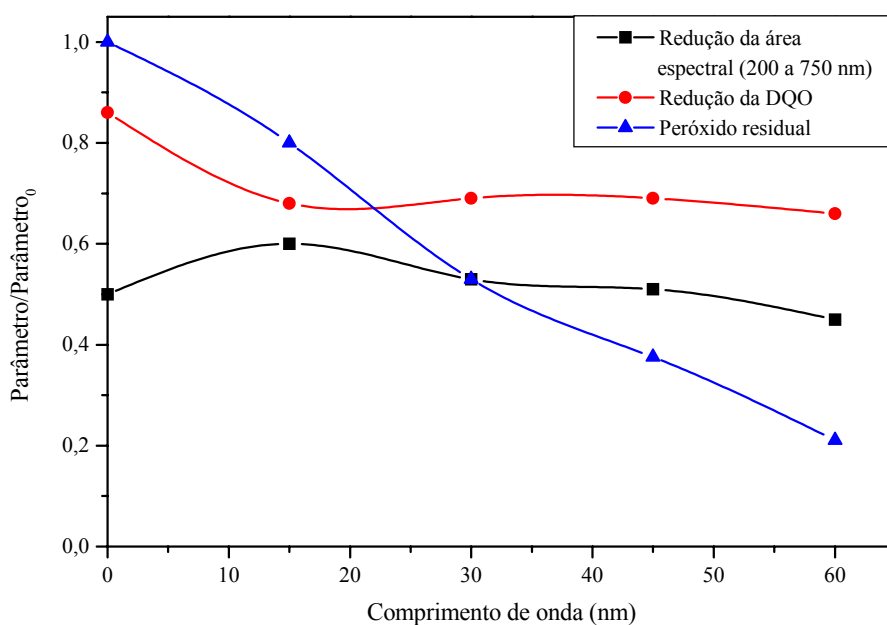


b

Figura 17. (a) Espectro de absorção; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido residual para o sistema físico-químico/Fenton. Chorume: 100 mL, H_2O_2 : 600 mg L^{-1} , Fe^{2+} : $5,0 \text{ mg L}^{-1}$; pH: 1,0, O_2 : 30 mL min^{-1}



a



b

Figura 18. (a) Espectro de absorção; (b) redução da DQO, área espectral e peróxido de hidrogênio residual para o sistema físico-químico/foto-Fenton. Chorume: 100 mL, H₂O₂: 600 mg L⁻¹, Fe²⁺: 5,0 mg L⁻¹; pH: 1,0, O₂: 30 mL min⁻¹

Estudos mais avançados para o sistema Fenton não foram realizados em virtude de limitações impostas pelo meio precipitante, e assim seguiram-se estudos posteriores de adição de floculante ao meio.

4.2.2.2. Processo de precipitação de óxidos férricos seguido de tratamento fotoquímico

A precipitação e posterior floculação de um sólido de elevada área superficial corresponde a um processo bastante difundido nas rotinas de tratamento de resíduos, uma vez que partes significativas da matéria orgânica podem ser adsorvidas nos flocos, sendo eliminadas do sistema. Obviamente, o processo é controlado pelas condições físico-químicas do meio, principalmente o pH, assim como por parâmetros relacionados com o modo de precipitação. Em geral, quanto mais lenta e controlada for a formação do floco, melhor a sua capacidade de remoção de poluentes.

Normalmente, processos desse tipo envolvem o uso de sulfato de alumínio. Entretanto, em função das suas interessantes propriedades fotoquímicas, este trabalho envolveu o uso de nitrato férrico, espécie que leva à formação de óxidos que podem ser utilizados em processos de fotocatalise heterogênea^[69] ou como fonte de ferro para processos Fenton^[108].

O pH natural do chorume e a grande quantidade de matéria orgânica coloidal presente faz com que este sistema de precipitação seguido de floculação apresente ótimas condições para uma depuração preliminar.

Inicialmente, a concentração de íons férricos adicionados ao meio foi otimizada, levando-se em consideração o efeito sobre a redução da área espectral e a remoção de DQO (figura 19). A concentração escolhida para a realização de estudos subseqüentes foi de 1000 mg L⁻¹, concentração que permite reduções de área espectral e DQO da ordem de 55 e 14%, respectivamente. Concentrações maiores não foram consideradas, uma vez que a forte coloração produzida reduz a eficiência fotônica do sistema, impedindo a penetração da luz no “*bulk*” da solução.

A baixa redução observada para a DQO está associada ao fato de que grande parte do material adsorvido no floculante corresponde a compostos húmicos, que devido ao seu caráter recalcitrante contribuem pouco para a diminuição da DQO do sistema.

Em geral, observou-se que a hidrólise dos íons férricos fez com que o pH das amostras, inicialmente alcalino (8,6), alcançasse valores próximos ao da neutralidade.

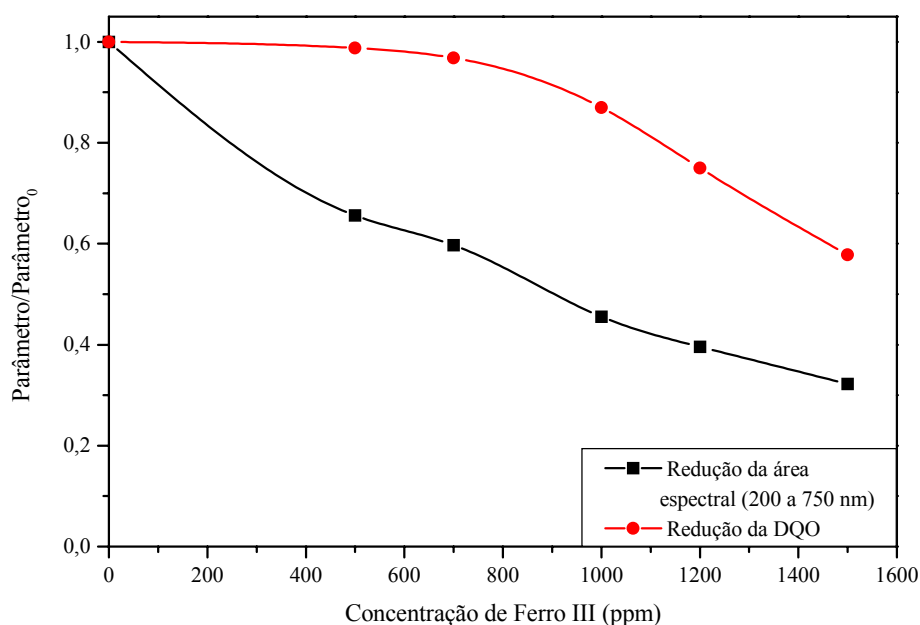


Figura 19. Redução da área espectral e da DQO em função da quantidade de floculante adicionado ao meio

4.2.2.2.1. Efeito do pH sobre o sistema floculação/precipitação

Uma vez que o pH tem um efeito bastante pronunciado sobre os processos fotoquímicos, fazendo com que determinadas reações sejam mais ou menos favorecidas, o controle dessa variável é de grande importância.

Como já comentado, a adição do floculante provoca uma redução do pH do meio. Entretanto, os processos que têm apresentado melhor potencial de aplicação,

sistemas Fenton, requerem valores ainda menores, o que faz com que seja interessante estudar o efeito de condições mais ácidas no processo de precipitação.

O estudo foi realizado entre pH 7, resultante do processo de precipitação, e 4, valor limite para garantir a integridade dos flocos de óxido férrico. Os resultados, resumidos na tabela 11, mostram que menores valores de pH favorecem a remoção de carga orgânica, medida como DQO, provavelmente em razão da protonação de grupos hidroxila, carbonila e amino e formação de espécies de adsorção favorecida nos grupos hidroxila presentes na superfície dos óxidos férricos precipitados^[112].

Tabela 11. Efeito do pH sobre o sistema de floculação

pH	Redução da DQO
7,0	15%
6,0	42%
5,0	63%
4,0	87%

4.2.2.2.3. Processo de floculação/precipitação seguido de tratamento pelos sistemas fenton.

Nos estudos apresentados a seguir, o processo de precipitação foi complementado com um processo do tipo *like-feton*, que se fundamenta na utilização do próprio precipitado como fonte de ferro. Uma vez que o óxido férrico apresenta propriedades fotoquímicas de um semicondutor, reações de fotocorrosão podem levar à geração de íons férricos em solução, o processo aplicado deve corresponder a uma mistura de fotocatalise heterogênea, sistema Fenton e foto-Fenton.

Em primeiro lugar interessou verificar o efeito da oxigenação, uma vez que muitos autores sugerem que o oxigênio desempenha um papel fundamental nos sistemas de fotocatalise heterogênea^[23,24,48], agindo como *scavenger* de elétrons fotogerados e evitando a recombinação do par elétron-lacuna. Nos processos Fenton, a

função do oxigênio ainda não está bem esclarecida. Entretanto, alguns autores sugerem que a presença de oxigenação aumenta a taxa de radicais orgânicos presentes no meio, o que permitiria o prosseguimento da reação, mesmo na ausência de peróxido de hidrogênio^[61].

Após precipitação do óxido férrico (1000 mg L^{-1} de Fe) e ajuste do pH no valor predeterminado (4,0), o sistema foi adicionado de peróxido de hidrogênio (1000 mg L^{-1}) e irradiado com radiação ultravioleta. Os resultados (figura 20) indicam que a utilização de oxigênio, com vazão de 30 mg mL^{-1} , provoca uma degradação mais efetiva da matriz em estudo, assim como um consumo mais lento do peróxido de hidrogênio. Por esses motivos, os estudos descritos a seguir foram realizados na presença de oxigenação.

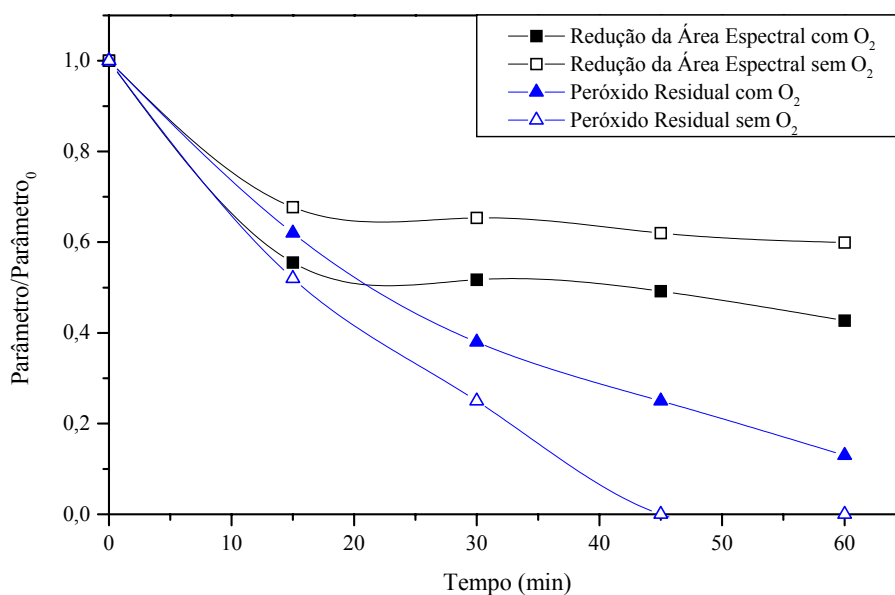


Figura 20. Redução da área espectral e do peróxido de hidrogênio residual para sistemas oxigenados e não oxigenados

Seguidamente, um sistema de planejamento fatorial de experimentos foi utilizado para otimizar as variáveis: concentração de peróxido de hidrogênio, pH e natureza da radiação, de acordo com o apresentado na tabela 12.

Tabela 12. Planejamento fatorial 2^3 , com ponto central, para otimização do sistema Fenton (Chorume: 100 mL; tempo de reação: 30 min; monitoramento: redução da DQO)

Variável		Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
pH		4,0	5,5	7,0
H_2O_2 (mg L ⁻¹)		400	500	600
Irradiação		Escuro	Visível	UV-Vis
Ensaio	PH	H_2O_2	Irradiação	% Degradação
1	-	-	-	32
2	+	-	-	41
3	-	+	-	51
4	+	+	-	33
5	-	-	+	25
6	+	-	+	32
7	-	+	+	60
8	+	+	+	38
9	0	0	0	31

Efeitos de primeira ordem: pH = -6% \pm 2; $[H_2O_2]$ = 13% \pm 2; Irradiação = -0,5% \pm 2;
 Efeitos de segunda ordem: pHx $[H_2O_2]$ = -25,5% \pm 2; pHxIrradiação = -1,5% \pm 2;
 $[H_2O_2]$ xIrradiação = 7,5%;
 Efeitos de terceira ordem: pHx $[H_2O_2]$ xIrradiação = -0,55 \pm 2.

O cálculo dos efeitos demonstra que pH e concentração de peróxido de hidrogênio são variáveis que influenciam diretamente o processo de degradação do chorume, sendo também variáveis altamente correlacionadas, em razão do importante efeito de segunda ordem. Nestes casos, a interpretação individual dos efeitos carece de sentido, devendo-se olhar para o sistema como um todo. Dessa forma, observa-se que os melhores resultados são conseguidos com a condição (-) para pH e (+) para concentração de peróxido, condição dos ensaios 3 e 7.

Em razão da radiação apresentar um efeito de primeira ordem desprezível na degradação do chorume, diagramas de interpretação geométrica foram construídos considerando-se apenas as variáveis pH e concentração de peróxido. Nestas representações (figuras 21 e 22) a inter-relação das variáveis fica claramente

representada, assim como a inexistência de diferenças significativas entre sistemas irradiados e não-irradiados.

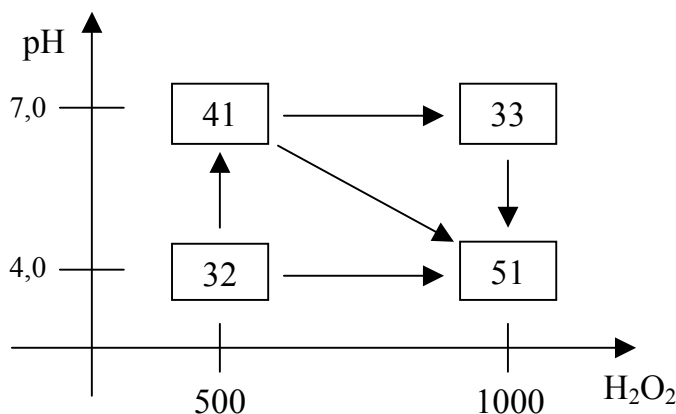


Figura 21. Representação geométrica do planejamento fatorial sem irradiação para o sistema de floculação seguido de tratamento fotoquímico

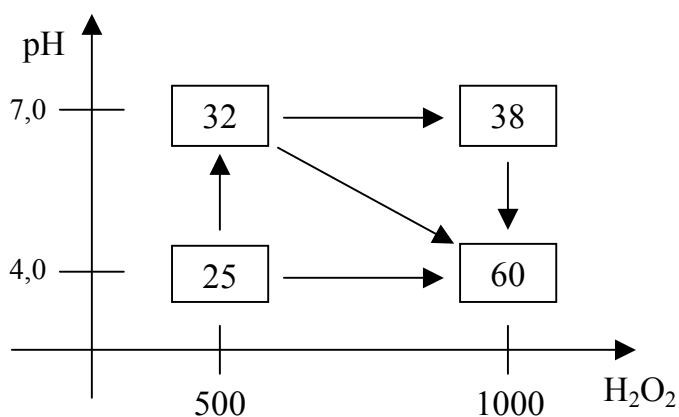


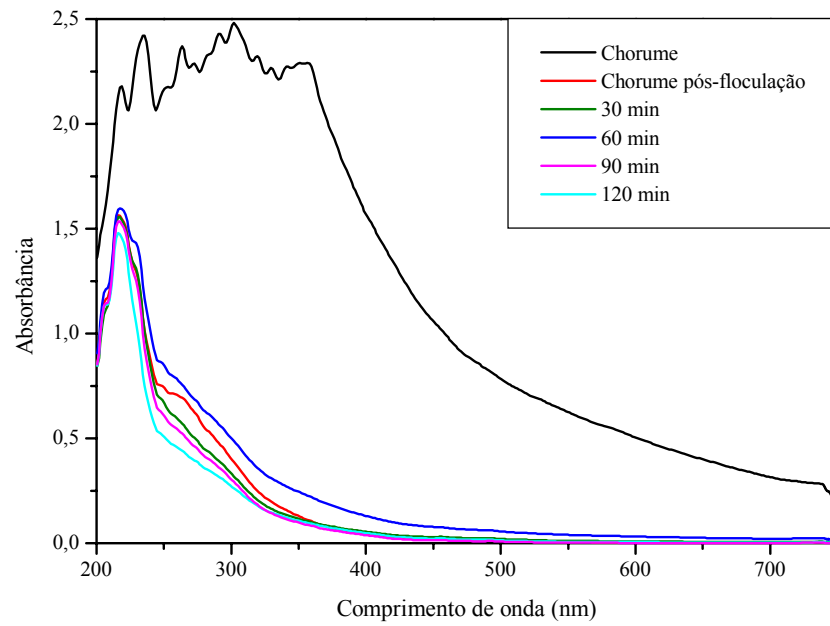
Figura 22. Representação geométrica do planejamento fatorial irradiado com luz ultravioleta, para o sistema de floculação seguido de tratamento fotoquímico.

Os estudos de degradação apresentados nas figuras 23 a 26 foram conduzidos em pH 4 e na presença de peróxido de hidrogênio (exceto para fotocatalise heterogênea) e oxigenação (1000 mg L^{-1} e 30 mL min^{-1} , respectivamente). Os resultados indicam que nenhuma melhora significativa pode ser introduzida no sobrenadante, por aplicação dos processos irradiados e não-irradiados. Ao contrário,

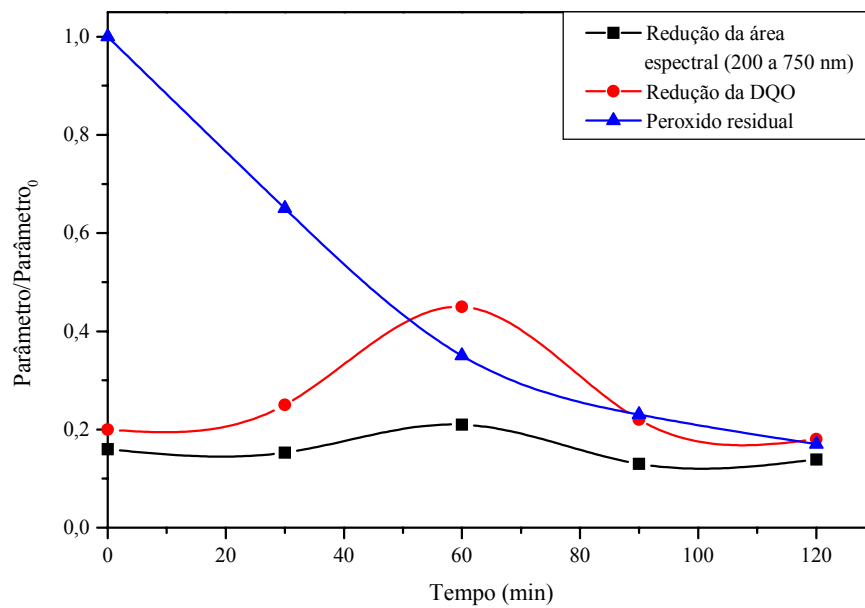
parece que processos de fotocorrosão, ou simples solubilização do precipitado, acabam liberando parte da matéria orgânica previamente adsorvida, o que faz com que a área espectral e a DQO tenham seus valores levemente aumentados no decorrer do processo.

O fato de o peróxido de hidrogênio ser consumido de maneira diferenciada pelos processos irradiados sugere que, mesmo não se evidenciando modificações substanciais no sobrenadante, processos degradativos estejam acontecendo, provavelmente envolvendo a matéria orgânica adsorvida. Para verificar essa possibilidade, testes de decomposição térmica foram realizados, encontrando-se os resultados sumarizados na tabela 13. De acordo com estes resultados, todos os processos em estudo permitem remover a matéria orgânica previamente adsorvida na superfície do óxido, com destaque para o sistema assistido por radiação visível, que permite um teor residual equivalente a 20%.

Eficiência um pouco maior foi observada para o sistema irradiado com luz ultravioleta (16%). Entretanto, a pequena diferença não justificaria a utilização de uma infraestrutura significativamente mais complexa.

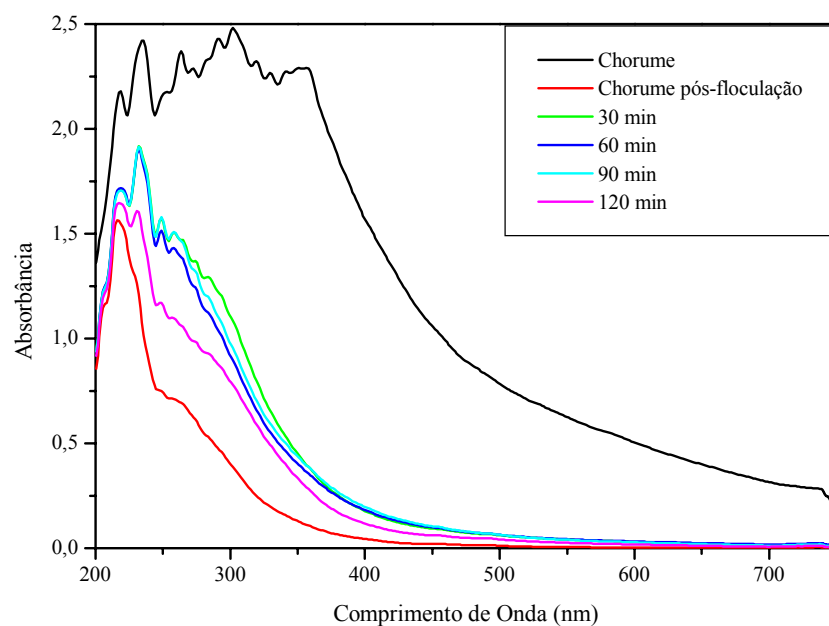


a

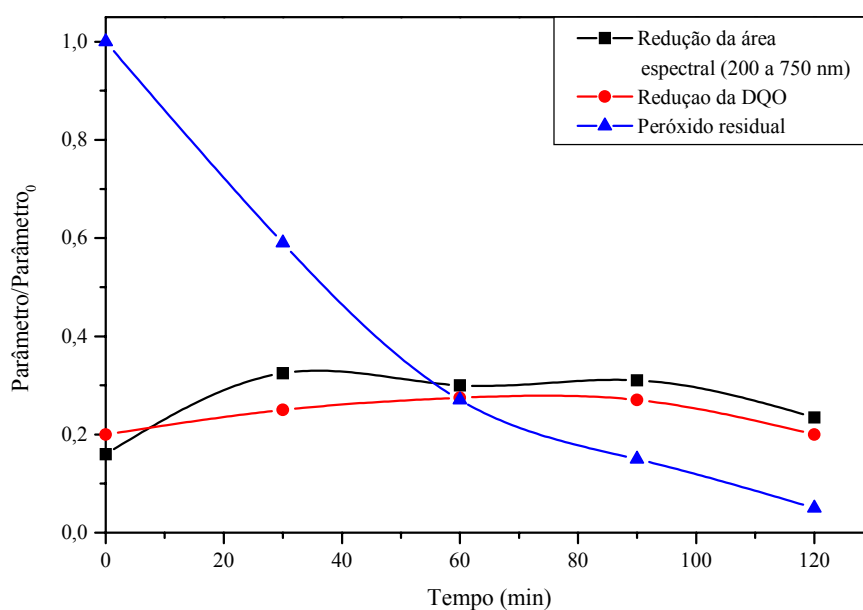


b

Figura 23. (a) Espectro de absorção; (b) redução da área espectral, redução da DQO e peróxido residual para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo Fenton

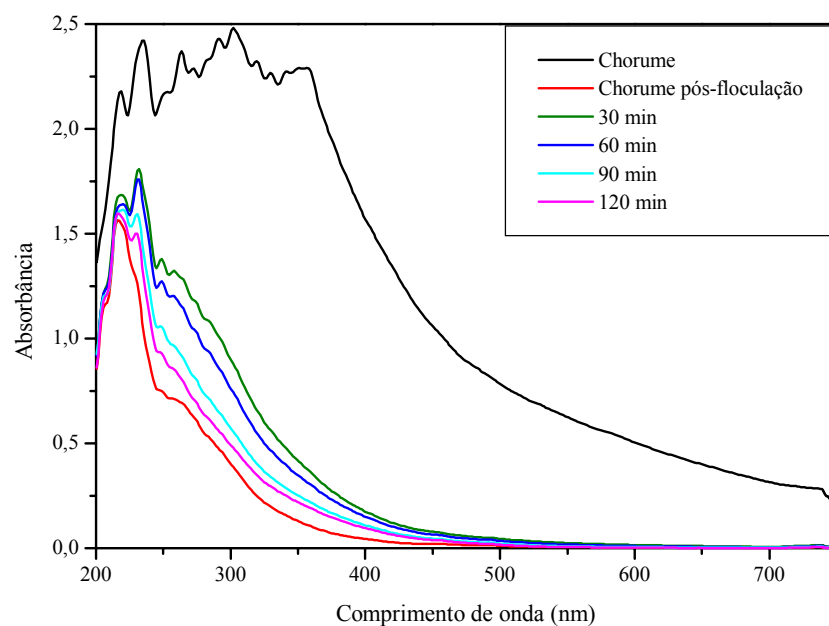


a

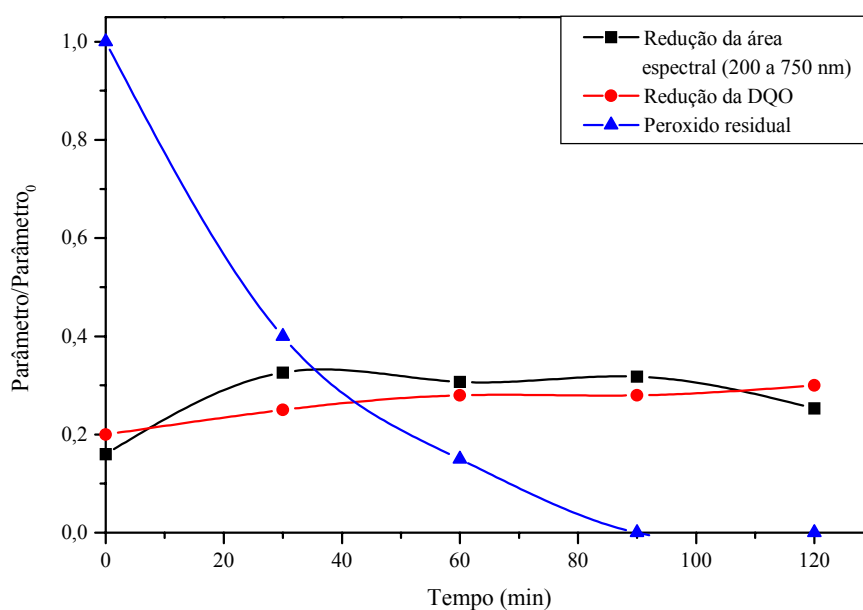


b

Figura 24. (a) Espectro de absorção; (b) e redução da área espectral para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo foto-Fenton irradiado com luz visível ($\lambda > 300$ nm)

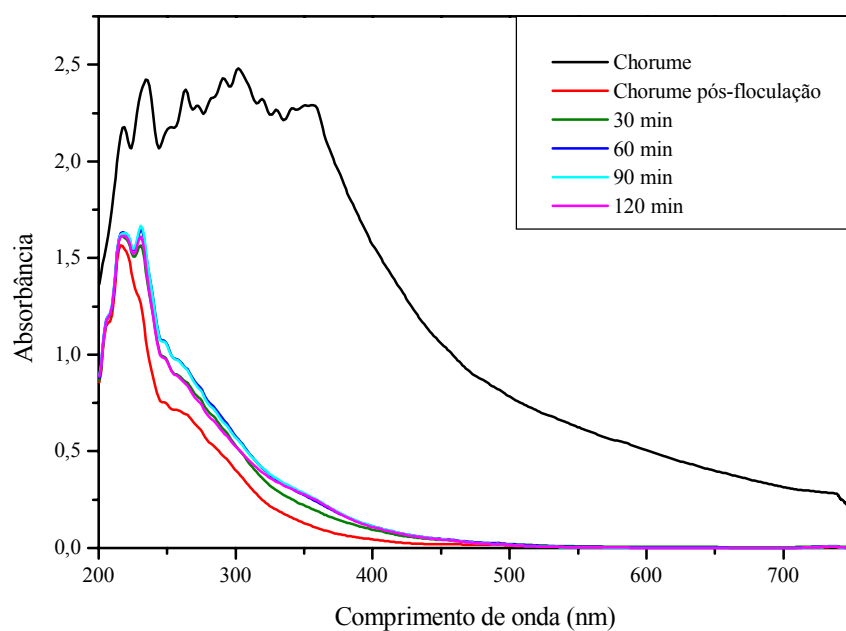


a

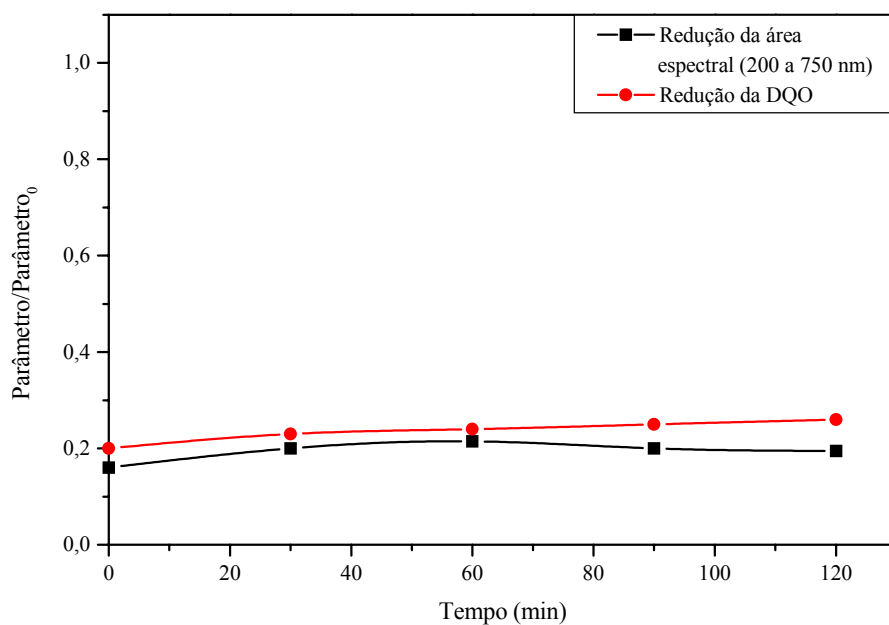


b

Figura 25. (a) Espectro de absorção; (b) e redução da área espectral para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo foto-Fenton irradiado com luz ultravioleta



a



b

Figura 26. (a) Espectro de absorção; (b) e redução da DQO e da área espectral para o chorume tratado pelo sistema de floculação/precipitação seguido do processo de fotocatalise heterogênea

5. CONCLUSÕES

Para facilitar o acompanhamento da sequência de conclusões, um quadro resumido dos principais resultados obtidos durante a realização deste trabalho é apresentado na tabela 12.

Em primeira instância, é necessário salientar que as características físico-químicas do chorume, principalmente representadas por uma elevada carga orgânica e forte coloração, fazem com que os processos oxidativos avançados não apresentem uma elevada eficiência de degradação quando aplicados de maneira isolada.

Entre os processos isolados, destaque pode ser dado ao sistema Fenton assistido por radiação visível e operado em um sistema de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio, que permite remoção de aproximadamente 60% da DQO em tempos de reação de 120 minutos.

O processo de precipitação em meio ácido permite reduzir significativamente a cor do sistema, por conta da remoção das substâncias húmicas. Os processos oxidativos avançados aplicados na sequência são significativamente favorecidos por este pré-tratamento, principalmente o sistema UV-H₂O₂. Quando aplicado na forma de um sistema de múltiplas adições de peróxido de hidrogênio, o processo permite reduzir 97% da área espectral e 75% da DQO.

O processo de precipitação/floculação envolvendo óxido férrico permite uma eficiente depuração do resíduo, com remoção de DQO da ordem de 80%. Processos oxidativos avançados aplicados na sequência não melhoram a eficiência do processo em relação ao tratamento do sobrenadante. Entretanto, a matéria orgânica adsorvida nos flocos de óxido pode ser removida em uma grande extensão, o que viabilizaria a reutilização do óxido.

Tabela 13. Comparação entre os processos utilizados para o tratamento do chorume

Descrição do processo		Redução da área espectral	Redução da DQO	Peróxido residual	Matéria orgânica no sólido
FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA	UV/H₂O₂: [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; pH = 8,0; tempo = 60 min.	50%	40%	Ausente	-
	Fenton (escuro): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 4,0; Tempo = 60 min.	25%	20%	20%	-
	Fenton (luz ambiente difusa): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 4,0; Tempo = 60 min.	34%	26%	Ausente	-
	Foto-Fenton (com luz UV-Vis): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 4,0; Tempo = 60 min.	46%	42%	Ausente	-
	Foto-Fenton (com luz visível): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 4,0; Tempo = 60 min.	48%	36%	Ausente	-
	Foto-Fenton (com luz visível): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ iniciais + 600 mg L ⁻¹ em 60 min; pH = 4,0; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; Tempo = 120 min.	70%	60%	Ausente	-
PRECIPITAÇÃO (MEIO ÁCIDO)	Somente a precipitação	55%	14%	-	-
	UV/H₂O₂: [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; Tempo = 60 min.	70%	40%	Ausente	-
	UV/H₂O₂ com adição contínua: [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹ iniciais + 3 vezes de 200 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; Tempo = 120 min.	97%	75%	Ausente	-
	Fenton (escuro): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; Tempo = 60 min.	43%	30%	40%	-
	Foto-Fenton (com luz UV-Vis): [H ₂ O ₂] = 600 mg L ⁻¹ ; [Fe] = 5 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; Tempo = 60 min.	55%	36%	Ausente	-
FLOCULAÇÃO/ PRECIPITAÇÃO	Somente a floculação/precipitação	80%	84%	-	55%
	Fenton (escuro): [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; [Fe] = 1000 mg L ⁻¹ ; Tempo = 60 min.	84%	82%	20%	29%
	Foto-Fenton (luz UV-Vis.): [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; [Fe] = 1000 mg L ⁻¹ ; Tempo = 60 min.	75%	70%	Ausente	16%
	Fenton (Luz visível): [H ₂ O ₂] = 1000 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; [Fe] = 1000 mg L ⁻¹ ; Tempo = 60 min.	77%	80%	Ausente	20%
	Fotocatálise heterogênea: [Fe] = 1000 mg L ⁻¹ ; pH = 1,0; Tempo = 60 min.	80%	75%	-	18%

6. REFERÊNCIAS

1. MOREIRA, A.H.; OLIVEIRA, R. M.; LIMA, P. D. S. Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção. **Cerâmica**. São Paulo, v. 47, n. 303, p. 158-162 (2001).
2. WENG, Y. C.; CHANG, N.-B. The development of sanitary landfills in Taiwan: Status and cost structure and analysis. **Resources, Conservation and Recycling**. V. 33, p. 181-201 (2001).
3. <http://www.ibge.gov.br> - acesso em 13/01/2004 às 14h25.
4. PIRATOBA MORALES, G.; FENZL, N.; DIAS DA COSTA, T. C.; TEIXEIRA MELO, O.; MORGANE CAMPOS RIBEIRO, H. Poluição dos recursos hídricos superficiais por chorume no lixão do Aura Belém – PA. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**. P. 42 (21 a 26 de outubro de 2001).
5. RODRIGUES, C. L., TAIOLI, F. Metais pesados no lixão de Ilhabela – SP. **Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica**. P. 15-17 (21 a 26 de outubro de 2001).
6. SILVA, F. C.; BOARETO, A. E.; BERTON, R. S.; ZOTELLI, H. B.; PEXE, C. A.; BERNARDES, E. M. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. V. 36, (2001).
7. AL-MUZAINI, S.; BEG, M. U.; MUSLMANI, K. Characterization of landfill leachates at waste disposal site in Kuwait. **Environmental International**. V. 21, n. 4, p. 399-405 (1995).
8. <http://www.curitiba.pr.gov.br/pmc/destino.asp?destino=Servicos/SMLP/index.html> - acesso em 03/03/2004 às 17h30.
9. <http://www.eia.doe.gov/kids/recycling/images/landfill.gif> - acesso em 13/01/2004 às 03h40.
10. GAIDESKI, A. A., **Curitiba: O gerenciamento dos resíduos sólidos: passado, presente e perspectivas**. Florianópolis, 1991. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Setor de Ciências da Terra – UFSC.
11. LO, I. M. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. **Environment International**. V. 22, n. 4, p. 433-442 (1996).

12. CHRISTENSEN, T.; KJELDSSEN, P.; BJERG, P. L.; JENSEN, D. L.; CHRISTENSEN, J. B.; BAUN, A.; ALBRECHTSEN, H.; HERON, G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. **Applied Geochemistry**. V. 16, p. 659-718 (2001).
13. GORGATI, C. Q.; LUCAS JR, J. de. Compostagem de resíduos sólidos urbanos: equação de correlação entre a incidência de chuvas e a produção de chorume em área de proteção aos mananciais. **Anais do VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. III 37, p. 1-3 (1 a 5 de setembro de 2002).
14. LIN, S. H., CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water Research**. V. 34, n. 17, p. 4243-4249 (2000).
15. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**. V. 25, n. 3, p. 477-482 (2002).
16. MOZA, P. N.; HUSTERT, K.; FEITCH, E.; KETTRUP, A. Comparative rates of photolysis of triadimefon in aqueous solution in the presence of humic and fulvic acid. **Chemosphere**. V. 31, n. 4, p. 605-610 (1995).
17. RAUEM, T. G.; DEBACHER, N. A.; SIERRA, M. M. S.; SIERRA, E. J. S. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedência distinta. **Química Nova**. V. 25, n. 6, p. 909-913 (2002).
18. AGUER, J. -P.; RICHARD, C. Reactive species produced on irradiation at 365 nm of aqueous solutions of humic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 93, p. 193-198 (1996).
19. CALACE, N.; MASSIMIANI, A.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M. Municipal landfill leachate-soil interactions: a kinetic approach. **Chemosphere**. V. 44, p. 1025-1031 (2001).
20. SILVA, A. C.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M.; CAMPOS, J. C.; RIBEIRO, G. F. Aplicação de bioensaios para avaliação da toxicidade do chorume do aterro sanitário de Gramacho (RJ). **Anais do VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. P. 1-7 (1 a 5 de setembro de 2002).

21. NASCIMENTO Fº, I.; MÜHLEN, C. V.; CAMARÃO, E. B. Estudo de compostos orgânicos em lixiviados de aterros sanitários por EFS e CG/EM. **Química Nova**. V. 24, n. 4, p. 554-556 (2001).
22. BERNARD, C.; COLIN, J. R.; ANNE, L. D. -D. Estimation of the hazard of landfill leachates through toxicity testing of leachates. **Chemosphere**. V. 35, n. 11, p. 2783-2796 (1997).
23. RODRIGUES, M. B. **Degradação de espécies químicas de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Setor de Ciências Exatas, UFPR.
24. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. V. 23, n. 4, p. 504-511 (2000).
25. LEE, J. H. Treatment of municipal landfill leachates using artificial zeolite. **Chawon Risaikring**. V. 5, n. 1, p – 34 – 41 (1996).
26. ENZMINGER, J. D.; ROBERTSON, D.; AHLERT, R. C.; KOSSON, D. S. Treatment of landfill leachat. **Journal of Hazardous Materials**. V. 14, p. 83-101 (1985).
27. PIATKIEWICS, W. A Polish study: Treating landfill leachate with membranes. **Filtration + Separation**. p. 22-26 (julho/agosto de 2001).
28. CHIANESSE, A.; RANAURO, R.; VERDONE, N. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis. **Water Research**. V. 33, n. 3, p 647-652 (1999).
29. BAE, B.; JUNG, E. S.; KIM, Y. R.; SHIN, H. S. Treatment of landfill leachate using activated sludge process and electro-beam radiation. **Water Research**. V. 33, n. 11, p. 2669-2673 (1999).
30. IM, J. H.; WOO, H.; CHOI, M.; HAN, K.; KIM, C. Simultaneous organic and nitrogen removal from municipal landfill leachate using an anaerobic-aerobic system. **Water Research**. V. 35, n. 10, p. 2403-2410 (2001).
31. KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. V. 25, n. 1, p. 78-82 (2002).

32. STROOT, P. G.; MCMAHON, K. D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. Anaerobic condigestion of municipal, solid waste and biosolids under various mixing conditions – I. Digester performance. **Water Research**. V. 35, n. 7, p. 1804-1816 (2001).
33. STROOT, P. G.; MCMAHON, K. D.; MACKIE, R.I.; RASKIN, L. Anaerobic Condigestion of municipal, solid waste and biosolids under various mixing conditions – II. Microbial population dynamics. **Water Research**. V. 35, n. 7, p. 1817-1827 (2001).
34. METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse**. New Delhi: Mc Graw-Hill (1995).
35. <http://ianrpubs.unl.edu/wastemgt/g1474.htm> - acesso em 13/01/04 -03h48
36. CAMPOS, J. C.; FERREIRA, J. A.; MANNARINO, C. F.; SILVA, H. R.; BORBA, S. M. P. Tratamento do chorume do aterro sanitário do Pirai (RJ) utilizando *wetlands*. **Anais do VI Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. P. 1-7 (1 a 5 de setembro de 2002).
37. CHAN, G. Y. S.; CHU, L. M.; WONG, M. H. Effects of leachate recirculation on biogas production from landfill co-disposal of municipal solid waste, sewage sludge and marine sediment. **Environmental Pollution**. V. 118, p. 393-399 (2002).
38. KOERNER, R. M.; SOONG, T. -Y. Leachate in landfills: the stability issues. **Geotextiles and Geomembranes**. V. 18, p. 293-309 (2000).
39. ŠAM, I.; ONAY, T. T. Impact of various leachate recirculation regimes on municipal solid waste degradation. **Journal of Hazardous Materials**. V. B87, p. 259-271 (2001).
40. CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. **Water Research**. V. 32, n. 11, p. 3208-3222 (1998).
41. CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPULGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**. V. 35, n. 4 p. 1047 – 1051, 2001.

42. ESPULGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**. V. 36, p. 1034-1042 (2002).
43. GHALY, M. Y.; HÄRTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Management**. V. 21. p. 41-47 (2001).
44. SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperses dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**. V. 35, n. 9, p. 2129-2136 (2001).
45. BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman (2002).
46. GERVEN, T. V.; GEYSEN, D.; VANDECASTEELE; C. Estimation of the contribution of a municipal waste incinerator to the overall emission and human intake of PCBs in Wilrijk, Flanders. **Chemosphere**. V. 54, p. 1303-1308 (2004).
47. MININNI, G.; SBRILLI, A.; GUERRIERO, E.; ROTATORI, M. Dioxins and furans formation in pilot incineration tests of sewage sludge spiked with organic chlorine. **Chemosphere**. V. 54, p. 1337-1350 (2004).
48. MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. n. 180, p. 1-35 (1997).
49. DOMINGUÉZ, C.; GARCÍA, J.; PEDRAZ, M. A.; TORRES, A.; GALÁN, M. A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. **Catalysis Today**. V. 40, p. 85-1001 (1998).
50. NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**. V. B98, p.33-50 (2003).
51. MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmetal**. V. 37, p. 1-15 (2002).
52. CRITTENDEN, J. C; HU, S.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model for UV/H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**. V. 33, n. 10, p. 2315-2328 (1999).

53. PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A., R.; REYES, J.; DURAN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of deactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 22, p. 83-90 (1999).
54. PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A., R.; Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 30, p. 953-958 (2000).
55. WU, J. J.; WU, C. -C.; MA, H. -W.; CHANG, C. -C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation process. **Chemosphere**. V. 54, p. 997-1003 (2004).
56. PELEG, M. The chemistry of ozone in the treatment of water. **Water Research**. V. 10, p. 361-365 (1976).
57. LEAHY, J. G., SHREVE, G. S. The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates. **Water Research**. V. 34, n. 8, p. 2390-2396 (2000).
58. SHEN, Y. -S.; WANG, D. -K. Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. **Journal Of Hazardous Materials**. V. B89, p. 267-277 (2002).
59. WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Accounts of Chemistry Research**. V.8, p 125-131 (1975).
60. WALLING, C.; KATO, S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. **Journal of American Chemical Society**. V. 93, n. 17, p. 4275-4281 (1970).
61. GOZZO, F. Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 171, p. 1-22 (2001).
62. WU, K.; XIE, Y.; ZHAO, J.; HIDAKA, H. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 144, p. 77-84 (1999).

63. PERÉZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**. V. 36. p. 2703-2710 (2002).
64. CHOU, S.; HUANG, C. Application of a supported Iron oxihidroxi catalyst in an oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide, **Chemosphere**. V. 38, n. 12, p. 2719-2731 (1999).
65. FENG, W.; NANSHEG, D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A mini review. **Chemosphere**. V. 41, p. 1137-1147 (2000).
66. HUANG, H. -H.; LU, M. -C.; CHEN, J.-N. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides. **Water Research**. V. 35, n. 9, p. 2291-2299 (2001).
67. YOON, J., CHO, Y., KIM, S. The characteristics of Coagulation of Fenton Reaction in the Removal of Landfill Leachate Organics. **Water Science and Technology**. V. 38, n. 2, p. 770-776 (1998).
68. ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**. V. 36, p. 4691-4698 (2001).
69. LU, M. -C.; CHEN, J. -N.; HUANG, H. -H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxid. **Chemosphere**. V. 46, p. 131-136 (2002).
70. MANSANO-WEISS, C.; COHEN, H.; MEYERSTEIN, D. Reactions of peroxil radicals with $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. **Journal of Inorganic Biochemistry**. V. 91, p. 199-204 (2002).
71. ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe(III) homogeneous photocatalysis. **Water Research**. V. 38, p. 1225-1236 (2004).
72. NERUD, F.; BALDRIAN, P.; GABRIEL, J.; OGBEIFUN, D. Decolorization of synthetic dye by Fenton reagent and the Cu/piridine/ H_2O_2 system. **Chemosphere**. V. 44, p. 957-961 (2001).

73. SAWYER, D. Metal [Fe (II), Cu (I), Co (II), Mn (III)]/hydroperoxide-induced activation of dioxygen (O_2) for the ketonization of hydrocarbons: Oxygenated Fenton chemistry. **Coordination Chemistry Review**. V. 165, p. 297-313 (1997).
74. SÝKORA, J. Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects. **Coordination Chemistry Reviews**. V. 159, p. 95-108 (1997).
75. WEAVER, R. M.; HOCELLA JR, M. F.; ILTON, E. S. Dynamic processes occurring at Cr^{III}_{aq} – manganite (γ -MnOOH) interface: Simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution. **Geochemistry et Cosmochimica Acta**. V. 66, n. 23, p. 4119-4132 (2002).
76. CHETON, P. L. –B.; ARCHIBALD, F. S. Manganese complexes and the generation and scavenging of hydroxyl free radicals. **Free Radical Biology & Medicine**. V. 5, p. 325-333 (1988).
77. LEONARD, S.; GANNETT, P. M.; ROJANASAKUL, Y.; SCHWEGLER-BERRY, D.; CASTRANOVA, V.; VALLYATHAN, V.; SHI, X. Cobalt-mediated generation of reactive oxygen species and its possible mechanism. **Journal of Inorganic Biochemistry**. V. 70, p. 239-244 (1998).
78. BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by electro Fenton[®] and peroxi-coagulation process using a flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**. V. 47, p. 241-248 (2002).
79. VENTURA, A.; JACQUET, G.; BERMOND, A.; CAMEL, V. Electrochemical generation of the Fenton's reagent: Application to atrazine degradation. **Water Research**. V. 36, p. 3517-3522 (2002).
80. BRILLAS, E.; BOYE, B.; BAÑOS, M. A.; CALPE, J. C.; GARRIDO, J. A. Electrochemical degradation of chlorobenzoic herbicides in acid aqueous medium by peroxi-coagulation method. **Chemosphere**. V.51, p. 227-235 (2003).
81. QIANG, Z.; GHANG, J. –H.; HUANG, C. –P. Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation process. **Water Research**. V. 37, p. 1308-1319 (2003).
82. KRUTZLER, T.; FALLMANN, H.; MALETZKY, P.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Solar driven degradation of 4-chlorophenol. **Catalysis Today**. N. 54, p. 321-327 (1999).

83. NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A.G.; MODE, D. F. Solar Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol using an enhanced photo-Fenton process. **Chemosphere**. V. 48, p. 385-391.
84. BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M., KRUTZLER, T. The photo-Fenton reaction and TiO₂/UV process for wastewater treatment – novel developments. **Catalysis Today**. V. 53, p.131-144 (1999).
85. EMILIO, C. A.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. EDTA destruction using the solar ferrioxalate advanced oxidation technology (AOT). Comparison with solar photo-Fenton treatment. **Journal of Photochemical and Photobiology A: Chemistry**, n. 151, p. 121-127 (2002).
86. TOUATI, D. Minireview: Iron and stress oxidative in bacteria. **Archives of Biochemistry and Biophysics**. V. 373, n. 1, p. 1-6 (2000).
87. WATTS, R. J.; WASHINGTON, D.; HOWSAWKENG, J.; LOGE, F. J., TEEL, A. L. Comparative toxicity of hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and superoxide anion to *Escherichia coli*. **Advances in Environmental Research**. V. 7, p. 961-968 (2003).
88. WEICHGREB, D.; VOGELPOHL, A. A comparative study of wastewater treatment by chemical wet oxidation. **Chemical Engineering and Processing**. V. 33, p. 199-203 (1994).
89. SILVA, A. C.; DEZOTTI M.; SANT'ANNA JR., G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate, **Chemosphere**. V. 55, p. 207-214 (2004).
90. ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**. V. 36, p. 1143-1154 (2002).
91. AN, T.; XIONG, Y.; LI, G.; ZHA, C.; ZHU, X. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 152, p. 155-165 (2002).

92. SIMOND, O., SCHALLER, V., COMMINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**. V. 42, n. 13, p. 2009-2012 (1997).
93. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Eletrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**. V. 238, p. 37-38 (1972).
94. LINSEBIGLER, A. L.; GUANGQUAN, L.; YATES JR, J. T., Photocatalysis on TiO₂ surface: Principles, Mechanisms and Selected Results. **American Chemical Society**. V. 95, p. 735-758 (1995).
95. Cho, M.; Chung, H.; Choi, H.; Yoon, J. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Water Research**. V. 38, p. 1069-1077 (2004).
96. CHRISTENSEN, J. B.; JENSEN, D. L.; GRON, C.; FILIP, Z.; CHRISTENSEN, T. Characterization of dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. **Water Research**. V. 32, n. 1, p. 125-135 (1998).
97. NANNY, M. A.; RATASUK, N. Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachate. **Water Research**. V. 36, p. 1572-1584 (2002).
98. TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATINS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation-flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**. V. 53, p. 737-744 (2001)
99. APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, 19th Edition, Washington DC, 1995.
100. OLIVEIRA, M. C., NOGUEIRA, R. F. P., GOMES NETO, J. A., JARDIM, W F., ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio residual em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**. V. 24, n. 2, p. 188-190 (2001).
101. JARDIM, W. F., PASQUINI, C., GUIMARÃES, J. R., FARIA, L. C. Short-team toxicity test using *Escherichia coli*: Monitoring CO₂ production by flow injection analysis. **Water Research**. V. 24, p. 351-354 (1990).

102. MARTIENSSEN, M., SCHÖPS, R. Biological treatment of leachate from solid waste landfill sites – alterations in the bacterial community during the denitrification Process. **Water Research**. V. 31, n. 5, p. 1164-1170 (1997).
103. BARROS NETO, B. de; SACARMINIO, I. S.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: UNICAMP, 2ª Edição, (2002).
104. AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**. V. 55, p. 35-43 (2004).
105. DE LAAT, J.; GALLARD, H.; ANCELIN, S.; LEGUBE, B. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe (II) or Fe (III)/H₂O₂. **Chemosphere**. V. 39, n. 15, p. 2693-2706 (1999).
106. LU, M. –C.; CHEN, J. –N.; CHANG, C. –P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**. V. 35, n.10, p. 2285-2293 (1997).
107. UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton e photo-Fenton reactions. **Chemosphere**. V. 41, p. 1187-1192 (2000).
108. PACIOLLA, M. D.; KOLLA, S.; JANSEN, S. A. The Reduction of dissolved iron species by humic acids and subsequent production of reactive oxygen species. **Advanced in Environmental Research**. V. 7, p. 169-178 (2002).
109. PEURAVUORI, J., KOIVIKKO, R., PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbets: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**. V. 36, p. 4552-4562 (2002).
110. CHEN, J., LEBOEUF, E. J., DAI, S., GU, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fraction. **Chemosphere**. V. 50, p. 639-647 (2003).

111. WANG, Z.-P, ZHANG, Z., LIN, Y.-J., DENG, N.-S., TAO, T., ZHUO, K. Landfill leachate treatment by a coagulation-photooxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. V. 2887, p. 1-7 (2002).
112. HORNG, R. S. pH Indications in aqueous organic photodecompositions with carbonyl and hydroxyl groups. **Chemosphere**. *No prelo* (2004).